Strontium-Barium-Niobate $(Sr, Ba)Nb_2O_6$: Herstellung, Struktur und ferroelektrische Eigenschaften

DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

der

Abteilung für Geowissenschaften

an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Diplom-Physiker

Ivan Valena

aus

Iglau

Bochum, 1975

Strontium-Barium-Niobate $(Sr, Ba)Nb_2O_6$: Herstellung, Struktur und ferroelektrische Eigenschaften

DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

der

Abteilung für Geowissenschaften

an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Diplom-Physiker

Ivan Valena

aus

Iglau

Bochum, 1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Prof. Dr. O.W. Flörke

Korreferent: Prof. Dr. K. Sahl

Tag der mündlichen Prüfung: 4.12.1975

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	Zusammenfassung	1
2.	Problemstellung	2
3.	Präparative Arbeiten	3
	3.1 Experimentelles ; Czochralski Verfahren	3
	3.2 Mikrosondenanalyse ; Diskussion der Zuchtergebnisse	13
4.	Heizaufsatz für das automatische Einkristall-Diffraktometer und die Präzessionskamera	17
5.	Röntgenkristallographische Untersuchungen	23
	5.1 Strukturanalyse der Mischkristallreihe $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$	23
	5.1.1 Datensammlung ; Datenreduzierung	25
	5.1.2 Strukturverfeinerung	30
	5.1.3 Diskussion der Struktur ; Überstrukturerscheinungen	43
	5.2 Strontiumniobat $SrNb_2O_6$	47
6.	Dielektrische Meßverfahren	51
	6.1 Komplexe Dielektrizitätszahl ; Elektrische Leitfähigkeit	51
	6.2 Hysteresis ; Spontane Polarisation	63
7.	Spezielle Phänomenologie der Ferroelektrizität von Kristallen des Sauerstoffoktaedertyps	68
8.	Diskussion der Zusammenhänge zwischen Struktur und ferroelektrischen Eigenschaften	79
9.	Literaturverzeichnis	85
10.	Anhang	88

1. Zusammenfassung

Die Herstellung von ferroelektrischen Einkristallen für elektrooptische Zwecke aus der Mischkristallreihe $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ ($0.25<x<0.75$) wird beschrieben.

Zu quantitativen strukturellen und dielektrischen Untersuchungen wurden Zusammensetzungen mit x=.51 und x=.68 ausgewählt. Dem ebenfalls gezüchteten nichtferroelektrischen $SrNb_2O_6$ ist ein getrenntes Kapitel gewidmet.

Die Sr-Ba-Niobate kristallisieren in der tetragonalen Wolfram-Bronze-Struktur. Die Gitterkonstanten (in Å) sind:

1. Ferroel.Phase:	a=12.4595(10), c=3.9464(4)	für x=.51	bei 20°C
	a=12.4312(8) , c=3.9182(5)	x=.68	20°C
2. Parael. Phase:	a=12.5013(7) , c=3.9493(4)	x=.51	155°C
	a=12.4627(8) , c=3.9205(4)	x=.68	120°C.

Im reziproken Raum wurden Überstrukturerscheinungen festgestellt. Die ferroel. Phase hat die polare Raumgruppe P4bm , die parael. Phase hat die zentrosymmetrische Raumgruppe P4/mbm. Die Umwandlung zwischen den Phasen ist displaziv. Die Curietemperatur T_c besitzt keinen diskreten Wert, sondern die Umwandlung findet jeweils in einem breiteren Curiebereich statt: 124 ± 4°C für x=.51, 76 ± 9°C für x=.68.

Dielektrische Konstante ε', diel. Verluste $\tan\delta$, elektrische Leitfähigkeit σ (Aktivierungsenergie), spontane Polarisation P_s werden in Abhängigkeit von Temperatur bzw. Frequenz untersucht. Die Werte der spontanen Polarisation P_s bei 20°C sind: 24 ± 1 bzw. $28 \pm 1 \cdot 10^{-6}$ Ccm^{-2} für x=.51 bzw. x=.68.

Zusammenhänge zwischen Struktur und ferroelektrischen Eigenschaften werden untersucht und eine physikalisch-kristallographische Interpretation des ferroelektrischen Mechanismus gegeben.

2. Problemstellung

In dem Bericht: "Dielectric Materials for Electrooptic, Elastooptic, and Ultrasonic Device Applications" von SPENCER et al. (1967) werden ferroelektrische Mischkristalle $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ ($0.25<x<0.75$) behandelt und ihre Anwendbarkeit in Aussicht gestellt. Bereits 1973 gelang MACIOLEK und LIU unter Laborbedingungen der Bau eines hochempfindlichen pyroelektrischen Infrarot-Strahlungsdetektors, mit $Sr_{.50}Ba_{.50}Nb_2O_6$ als Detektorscheiben.

Die Klärung des ferroelektrischen Mechanismus stellt eine offene Frage dar. Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Struktur und ferroelektrischen Eigenschaften der Mischkristallreihe $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$.
Die Arbeit wird in vier Teile gegliedert:

1. Herstellung von Strontium-Barium-Niobat - Einkristallen von einigen cm Größe (Kap. 3)
2. Strukturanalyse der ferroelektrischen und der paraelektrischen Phase an Einkristallen (Kap. 5)
3. Untersuchung der wichtigsten dielektrischen Eigenschaften: Dielektrizitätszahl, elektrische Leitfähigkeit, Curietemperatur, spontane Polarisation und deren Temperatur- bzw. Frequenzabhängigkeit (Kap. 6)
4. Korrelation zwischen der Curietemperatur bzw. spontanen Polarisation und dem Chemismus bzw. den strukturellen Eigenschaften dieser Einkristalle (Kap. 8).

3. Präparative Arbeiten

3.1 Experimentelles ; Czochralski Verfahren

Die Strontiumbariumniobate wurden von mehreren Autoren untersucht, dem System SrO-BaO-Nb_2O_5 wurde besonders in den Arbeiten von CARRUTHERS und GRASSO (1970), FRANCOMBE (1960) Aufmerksamkeit gewidmet. Abbildung 1 zeigt das von CARRUTHERS und GRASSO aufgestellte isotherme, ternäre Zustandsdiagramm. In der Abbildung 2 ist der von ihnen aufgestellte pseudobinäre Schnitt $SrNb_2O_6$-$BaNb_2O_6$, der im Rahmen dieser Arbeit besonders interessiert, dargestellt. Mit der Zucht von großen Einkristallen der Mischkristallreihe $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$, $0.25<x<0.75$, haben sich vor allem BALLMAN und BROWN (1967), DUDNIK et al. (1970) beschäftigt.

Die eigenen Einkristalle der Zusammensetzung $Sr_{.68}Ba_{.30}Nb_{2.01}O_6$ und $Sr_{.51}Ba_{.47}Nb_{2.01}O_6$ (Eindomänenkristalle - gepolt im elektrischen Gleichstromfeld), die zur Untersuchung von kristallographischen und ferroelektrischen Erscheinungen dienten, wurden vom Battelle-Institut e.V., Frankfurt/Main bezogen. Sie waren nach der Laser-Zonenschmelzen-Methode gezüchtet. Eine derartige Zonenschmelzapparatur wird z.B. bei EICKHOFF und GÜRS (1969) beschrieben.

Im Laufe der eigenen Arbeit wurden Zuchtversuche mittels Czochralski Verfahrens in Zusammenarbeit mit J. Eckstein, Mineralogisch-Petrologisches Institut in Bonn unternommen. Anlaß dazu gab vor allem der Bericht von BRUSSET et al. (1971),

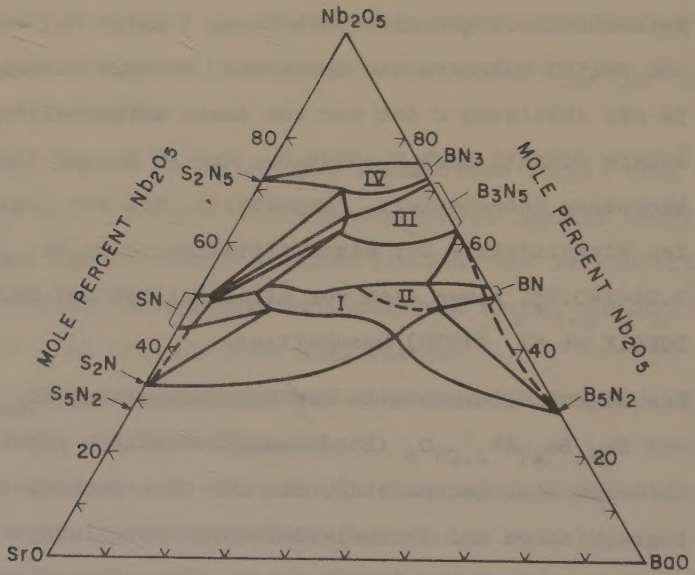


Abb. 1: Isothermes, ternäres Zustandsdiagramm SrO-BaO-Nb_2O_5 bei Zimmertemperatur nach CARRUTHERS und GRASSO (1970). Die Phasen I, II, III, IV sind vom tetragonalen Wolfram-Bronze Strukturtyp.

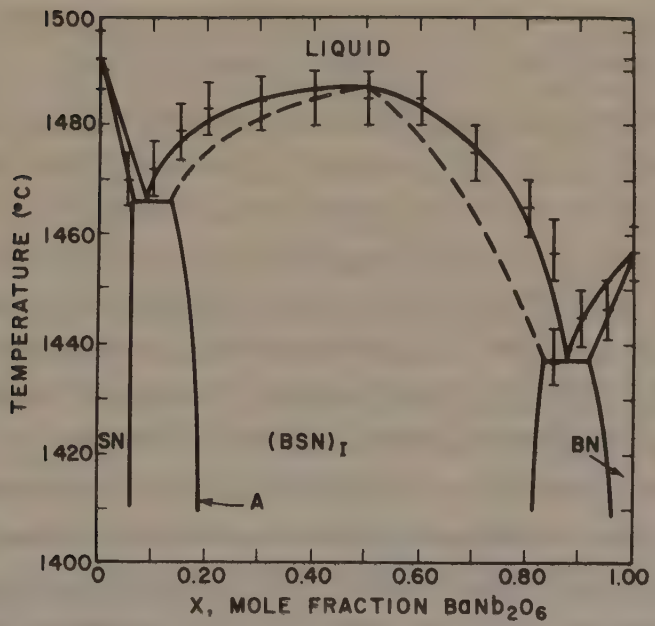


Abb. 2: Pseudobinäres Zustandsdiagramm des Systems $SrNb_2O_6$ - $BaNb_2O_6$ nach CARRUTHERS u. GRASSO (1970).

die eine reversible Überführung des monoklinen (pseudoorthorhombischen) $SrNb_2O_6$ in die tetragonale Form, die als metastabile Phase bei Zimmertemperatur über Monate beständig ist, beschrieben. Bei DUDNIK et al. (1970), MACIOLEK und LIU (1973) werden Züchtungsschwierigkeiten mit steigendem Ba-Gehalt angedeutet. Weiter sollten praktische Erfahrungen in der Züchtung dieser Einkristalle gesammelt werden.

Die Zuchtversuche wurden mit der Czochralski-Apparatur A.D. Little Modell MP durchgeführt. Eine ausreichende Beschreibung dieser Kristallzüchtungsapparatur und ihrer technischen Daten findet sich bei WILKE (1973). Hier sollen lediglich das verwendete Zubehör, die Vorbereitung der Ausgangsmaterialien und die Züchtungsabläufe beschrieben werden. Die Zuchtergebnisse werden im Zusammenhang mit der chemischen Analyse der Proben im Absatz 3.2 (Tab. 1) diskutiert.

Beim Züchten von Einkristallen in cm-Dimensionen ist häufig durch die großen Temperaturgradienten oberhalb der Phasengrenze Schmelze /Gas ein hohes Risiko der Rißbildungsgefahr zu befürchten. Aus diesem Grunde wurde ein Nachheizer nach O'KANE et al. (1968) konstruiert. Er bestand aus 0,2 mm dickem Platinblech und hatte die Form eines Kegelstumpfs mit einer Gesamthöhe von 40 mm. Er wurde durch die HF-Induktionsheizung der Czochralski-Apparatur beheizt. Nach Beendigung eines Züchtungsvorganges diente der Pt-Nachheizer gleichzeitig als Tempervorrichtung.

Die Kristallzüchtung fand bei Temperaturen um 1500° C in Luftatmosphäre statt. Das Ziehgestänge wurde deshalb mit einem Stab aus Bornitrid, das sich erst oberhalb 2000° C an Luft langsam oxydiert, verlängert. Ein Platindraht mit der Dicke von 1,4 mm, dessen Spitze als "Keim" diente, wurde um den Bornitridstab gewickelt.

Es wurde in einem Tiegel aus Platin gezüchtet. Der Pt-Tiegel hatte ein Innenraumvolumen von 12,25 cm^3 und eine Wand- bzw. Bodendicke von 3 mm. Durch Unregelmäßigkeiten der Tiegelwandung verursachte lokale Überhitzungen können bei zu hohen Heizleistungen zur Beschädigung des Tiegels führen. Ein poröser Korund-Tiegel von Koppers GmbH, Qualität KR 90 AE diente deshalb als Umhüllung des Platintiegels. Der Zwischenraum wurde mit stabilisiertem ZrO_2 (Korngröße 0,2 - 0,5 mm) ausgefüllt. Es wurde dadurch eine gute Wärmeisolierung erreicht und durch die sehr gute Temperaturwechselbeständigkeit des Korund-Tiegels hat sich diese Anordnung während der gesamten Versuchsreihe gut bewährt.

Als Ausgangssubstanzen wurden verwendet: $SrCO_3$ (Ppt.-Nr. 7860) (Merck, Selectipur), $BaCO_3$ (Ppt.-Nr. 1714) (Merck, p.a.), Nb_2O_5 (Ppt.-Nr. 6871) (Merck, Optipur). Die Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien sowie der fertigen Einkristalle ist in Tabelle 1 angegeben.

Zunächst wurde die Schmelztechnik nach BALLMAN und BROWN (1967) angewendet, d.h. das Ausgangsmaterial wurde in kleinen Mengen direkt in den Pt-Tiegel gegeben. Die Vorversuche

aber zeigten, daß durch das Zersetzen der Karbonate das Material über die Ränder des Tiegels spritzte.

Es wurde daher die folgende Vorbereitungsmethode verwendet. Eine Probenmenge von je 100 g der gewünschten Zusammensetzung wurde in der Achat-Kugelmühle 2 Stunden homogenisiert. Die Proben wurden dann in Pt-Schiffchen bzw. Pt-Tiegeln 24 h bei 1200° C getempert, danach im Laufe von ca. 4 Stunden auf Zimmertemperatur gebracht und in verschlossenen Plastikflaschen aufbewahrt. Die jeweils anschließende Gewichtskontrolle ergab, daß bei dieser Vorbehandlung alles CO_2 ausgetrieben wird.

Unmittelbar vor jedem Züchtungsversuch wurden aus dem Pulvermaterial zylindrische Presstabletten mit einer Dichte von 2,0 - 2,5 g/cm^3 gemacht. Das spezifische Gewicht der Einkristalle liegt nach BALLMAN und BROWN (1967), KUZMINOV et al. (1969) zwischen 5,2 - 5,4 g/cm^3. Im Bezug auf das Volumen des verwendeten Platintiegels wurde eine Schmelzmenge von ca. 50 g als optimal angesehen. Dieser Ausgangsmaterialeinsatz ließ sich durch zwei- bzw. dreimaliges Nachfüllen des Tiegels im Laufe von 4 - 5 Stunden erreichen. Während des Nachfüllens lag die Temperatur um 300 - 400° C unter dem Schmelzpunkt. Im Gegensatz zu den oben erwähnten Vorversuchen konnten hier während des ganzen Vorganges keine sichtbaren Materialverluste beobachtet werden.

Es wurden insgesamt acht Züchtungsversuche unternommen. Als Ausgangsmaterialeinsatz dienten Proben entsprechend der Zu-

sammensetzung von $SrNb_2O_6$, $Sr_{.35}Nb_{.65}Nb_2O_6$, $Sr_{.25}Ba_{.75}Nb_2O_6$. Da kein geeignetes Keimmaterial vorlag, wurde das Eintauchen des Platindrahts in die Schmelze angewandt. Infolge der Wärmeableitung durch das Ziehgestänge erstarrt an dem etwas kühleren Ende des Drahts eine kleine Menge Schmelze polykristallin. Durch Keimauslese entsteht ein Einzelkristall, die sog. Träne, die sich dann zu einem Meniskus (häufig auch Hals genannt) ausbilden läßt. Danach kann durch Wahl und Regeln der Züchtungsparameter, insbesondere der Ziehgeschwindigkeit und der Zuchttemperatur, ein Einkristall vom bestimmten Durchmesser und Länge gezogen werden.

Die Zuchtparameter lassen sich wie folgt aufzählen:

- Zuchttemperatur (Temperatur der Schmelzoberfläche, gemessen mit optischem Pyrometer) um 20 - 30° C höher als die jeweils entsprechende Schmelztemperatur in Abb. 2
- Atmosphäre: Luft
- Ziehgeschwindigkeit: 5,0 - 8,0 mm/h
- Kristallrotation: 10 - 30 U/min
- Tiegelrotation: fast immer gleich Null
- Tempern der Einkristalle: 12 - 15 h im Nachheizer bei Temperaturen von 1000 - 1100° C.

Die Versuchsreihe wurde mit der Ausgangsmaterialzusammensetzung von $SrNb_2O_6$ begonnen. Schon der erste Versuch zeigte eine gute Kristallisationstendenz dieser Zusammensetzung.

Die Zuchtparameter blieben über lange Zeitabstände sehr konstant. Dieses Zuchtergebnis steht im Widerspruch zu FRANCOMBE (1960), wo entsprechende Versuche als nicht erfolgreich berichtet wurden. BALLMAN und BROWN (1967) (nach Wissen des Autors die einzigen, die sich u.a. auch mit Züchten von reinen Strontiumniobaten beschäftigt haben) machen in ihrer Arbeit keine näheren Züchtungsangaben. Es gelang, nach Überwindung von Anfangsschwierigkeiten beim Tempern dieser Einkristalle, im dritten Zuchtversuch einen rißfreien $SrNb_2O_6$-Einkristall mit dem Durchmesser 6 mm und der Länge 20 mm zu züchten (Abb. 3).

Die Zusammensetzung von $Sr_{.25}Ba_{.75}Nb_2O_6$ wurde als nächste in Angriff genommen. Hier traten die Züchtungsschwierigkeiten von Einkristallen an der Ba-reichen Seite, die bereits bei MACIOLEK und LIU (1973), DUDNIK et al. (1970) angedeutet worden sind, auf. Alle drei Zuchtversuche mit diesem Material schlugen fehl. Eine Regelung der Kristallzuchtparameter über eine längere Zeitperiode erwies sich als unmöglich. Es konnten nur kleine Einkristalle mit den max. Abmessungen von ca. 5 x Ø 3 mm gezüchtet werden. Bei diesen Einkristallen kam es zur Rißbildung schon während des Kristallzüchtens. Vor dem Nachfüllen mit Ausgangsmaterial bei einem dieser Versuche, infolge eines zu raschen Temperatursenkens, bildete sich in der erstarrten Schmelze ein kleinerer Hohlraum. In diesem Hohlraum wurden dann nach Abkühlen auf Zimmertemperatur einige nadelförmige Einkristalle mit den Ab-

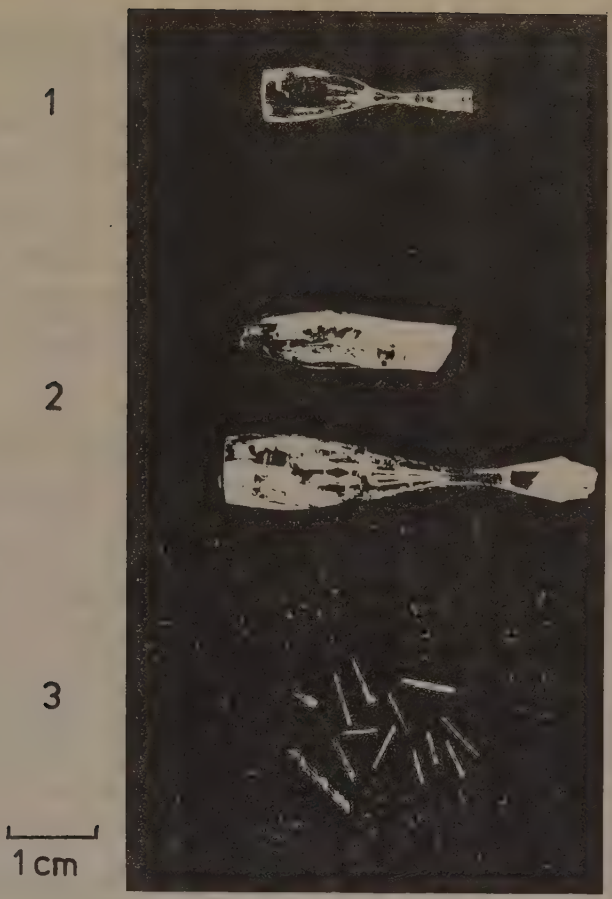


Abb. 3: $SrNb_2O_6$ und $Sr_{.27}Ba_{.71}Nb_2O_6$- Einkristalle.

1. Rißfreier $SrNb_2O_6$-Kristall (ca. die Hälfte der ursprünglichen Länge bereits für Versuchszwecke verbraucht).
2. $SrNb_2O_6$ - Kristall mit starker Rißbildung.
   Wachstumsrichtung dieser zylindrischen Kristalle ist die c - Achse.
3. $Sr_{.27}Ba_{.71}Nb_2O_6$ - nadelförmige Kristalle.

messungen von ca. 5 - 10 x Ø 1 mm gefunden (Abb. 3).

Bei den zwei Versuchen mit dem Material $Sr_{.35}Ba_{.65}Nb_2O_6$ zeigte sich eine etwas bessere Kristallisationstendenz als bei $Sr_{.25}Ba_{.75}Nb_2O_6$. Die Einkristallinbereiche hatten Abmessungen bis zu 10 x Ø 4 mm. Die Rißbildung fand jedoch ebenfalls schon im Laufe des Züchtungsvorganges statt. Es wurde deshalb auf ein nachträgliches Tempern dieser Einkristalle verzichtet.

Vor dem Füllen mit einer neuen Materialcharge von unterschiedlicher Zusammensetzung wurde der Pt-Tiegel jeweils mit Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$ gereinigt. Der Reinigungsvorgang wurde 1 - 2 x wiederholt. Die hartnäckig gebliebenen Schmelzreste wurden auf mechanischem Wege mit Hilfe von feinem Quarzmehl beseitigt. Die Gewichtsverluste des Pt-Tiegels nach Beendigung der Zuchtversuche betrugen 1,2 %.

3.2 Mikrosondenanalyse ; Diskussion der Zuchtergebnisse

Die chemische Analyse wurde mit der Elektronen-Mikrosonde MICROSCAN MK V, Cambridge Scientific Instruments, von K. Abraham, Bereich Zentrale Elektronenmikrosonde, Ruhr-Universität in Bochum durchgeführt. Das dabei praktizierte Meß- und Korrekturverfahren ist in einer Arbeit von ABRAHAM und SCHREYER (1973) ausführlich beschrieben.

Als Standards dienten $SrCuSi_4O_{10}$, $Ba_2Si_4O_{10}$ und metallisches Nb. Da die Sauerstoffkonzentration nicht direkt gemessen werden kann, wurde der Sauerstoffgehalt als Ergänzung der Summe der Kationenkonzentrationen bei der Korrekturrechnung berechnet. D.h. hier liegt eine gewisse Unsicherheit bezüglich stöchiometrischer Zusammensetzung vor.

Die zu untersuchenden Einkristalle wurden in Probenhalter eingebettet, angeschliffen und poliert. Anschließend wurden die Proben mit Kohlenstoff bedampft. Jede einkristalline Probe wurde an verschiedenen Stellen mehrmals gemessen. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Jeder Wert der in dieser Tabelle angegebenen Einkristallzusammensetzungen ist das Mittel zahlreicher Einzelmessungen. Die gewonnenen Meßergebnisse sind mit einem Fehler von $\pm$ 1 - 2 % relativ belastet.

Die Züchtungsergebnisse lassen sich anhand der Analysenwerte in Tabelle 1 und des pseudobinären Zustandsdiagramms $SrNb_2O_6$ - $BaNb_2O_6$ in Abb. 2 näher diskutieren. Zu diesem

Tabelle 1: Zusammensetzung der untersuchten Kristalle $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$

Proben-Nr.	Ausgangsmaterial[1] Sr	Ba	Nb	Einkristalle[2] Sr	Ba	Nb	Züchtungs-verfahren	Einkristall-züchtung[3]	Abmessung, Farbe
V1	1.0	-	2.0	0.98	-	2.01	Czochralski	sehr leicht	20xØ6 mm hellrosa
V2*)	0.75	0.25	2.0	0.68	0.30	2.01	Laser-Zonen-	problem-	30xØ8 mm farblos b. hellgelb
V3*)	0.50	0.50	2.0	0.51	0.47	2.01	schmelzen	los	
V4	0.35	0.65	2.0	0.41	0.57	2.01	Czochralski	schwer	10xØ4 mm farblos
V5	0.25	0.75	2.0	0.33	0.64	2.01	Czochralski	unmöglich	5xØ3 mm farblos
V6	0.25	0.75	2.0	0.27	0.71	2.01	spontane Kristallisation	s. Absatz 3.1	farblose Nadeleinkristalle

1) vorgegebene Zusammensetzung des aufgeschmolzenen Ausgangsmaterials zu Beginn der Einkristallzucht, normiert auf 6 Sauerstoffatome.

2) EMS - Analyse der gezogenen Einkristalle, Formel normiert auf 6 Sauerstoffatome.

3) Züchtung von homogenen, rißfreien Einkristallen in cm - Dimensionen.

*) bezogen vom Battelle-Institut E.V., Frankfurt/Main.

Zustandsdiagramm sei noch bemerkt, daß die Solidus-Kurve nach den Einkristallzuchtergebnissen von BALLMAN und BROWN (1967) hypothetisch aufgestellt wurde. Über die Probe V1, d.h. reine $SrNb_2O_6$-Einkristalle, kann man an dieser Stelle keine Aussagen machen. Es müßte dazu das System SrO-Nb_2O_5 neu untersucht werden.

Die Zusammensetzung von $Sr_{.75}Ba_{.25}Nb_2O_6$ liegt in dem sehr flachen Bereich der Liquidus-Kurve. Es läßt sich dadurch die recht problemlose Züchtung von großen Einkristallen, im Falle der Probe V2, erklären. Das Eutektikum an der Strontium-reichen Seite wird bei Züchtungsvorgängen, die sich über 6 - 8 h erstrecken, unter den gewählten Bedingungen nicht erreicht. Im Hinblick auf die Analysenergebnisse von der Probe V3 kann man als bestätigt betrachten, daß die Mischkristalle bei 50 Mol.% $SrNb_2O_6$ - 50 Mol.% $BaNb_2O_6$ fast kongruent schmelzen.

Für die Züchtungsschwierigkeiten bei Barium-reichen Mischkristallen sind der steile Verlauf der Liquidus-Kurve und die Existenz des Eutektikums verantwortlich. Hier scheiden sich gleichzeitig Kristalle der Zusammensetzung $BaNb_2O_6$ und ca. $Sr_{.20}Ba_{.80}Nb_2O_6$ aus, wodurch das Wachstum großer Einkristalle gestört wird.

Das Eutektikum wurde bei der Ausgangsmaterialzusammensetzung V5, unter den gegebenen Züchtungsbedingungen, jeweils nach etwa 1 Stunde erreicht. Das gleiche Ausgangsmaterial führte bei Probe V6 zu der in Absatz 3.1 beschriebenen Bildung von

nadelförmigen Kristallen in einem Schmelzlunker. Die Entstehungsbedingungen haben sich als nicht definierbar erwiesen. Bei Probe V4 zeigte sich eine erhebliche Störung des einkristallinen Wachstums nach ca. 1,5 h, weil der eutektische Punkt erreicht wurde. Die Züchtung mußte dann abgebrochen werden.

Zusammenfassend zeigt sich die folgende Tendenz bei Züchten von großen Kristallen der Mischkristallreihe $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$: Bei Zusammensetzungen mit $.50 \leqslant x \leqslant .75$ läßt sich die Zucht weitgehend problemlos durchführen; Im Bereich von $.25 \leqslant x < .50$ können unter den gewählten Bedingungen, insbesondere den apparatebedingten geringen Abmessungen des Schmelzvolumens ab $x \lesssim .35$ keine zufriedenstellenden Resultate erzielt werden.

4. Heizaufsatz für das automatische Einkristall-Diffraktometer und die Präzessionskamera

Die Kristallstrukturanalyse wurde nicht nur bei Zimmertemperatur, sondern auch bei Temperaturen bis zu 160°C durchgeführt. Es bestand die Notwendigkeit, eine geeignete Heizvorrichtung für das automatische Einkristalldiffraktometer sowie für die Präzessionskamera zu bauen. Einige derartige Temperaturaufsätze sind bei LUCAS (1973), BROWN et al.(1973), BETT und GLAZER (1972), ROBINSON und FLÖRKE (1963) beschrieben.

Der eigene Heizaufsatz kann gleichzeitig auf einem Einkristall-Diffraktometer und einer Präzessionskamera verwendet werden. Abbildung 4 zeigt eine Detailaufnahme des Heizaufsatzes auf dem automatischen Einkristall-Diffraktometer (AED) Hilger & Watts, Modell Y 290/FA 128.

Der Heizaufsatz läßt sich anhand der Zeichnung in Abbildung 5 beschreiben. Das Kernstück des Aufsatzes bildet ein Führungsrohr aus Korund (Nr. 3), an dem weitere Einzelteile befestigt sind. Im Führungsrohr befindet sich eine Dreilochkapillare aus Korund (Nr. 4), die zur Isolierung und Führung der Thermoelementschenkel (Nr. 8) bzw. eines Schenkels der Heizspirale dient. Die Beheizung erfolgt durch eine Heizwendel aus Kanthal A-1 - Draht (Nr. 7). Das Korund-Rohr (Nr. 6) sorgt für ausreichende Wärmekapazität dieses Ofens und der Kapton-Zylinder (Nr. 9) isoliert gegen Luftströmungen im Raum.

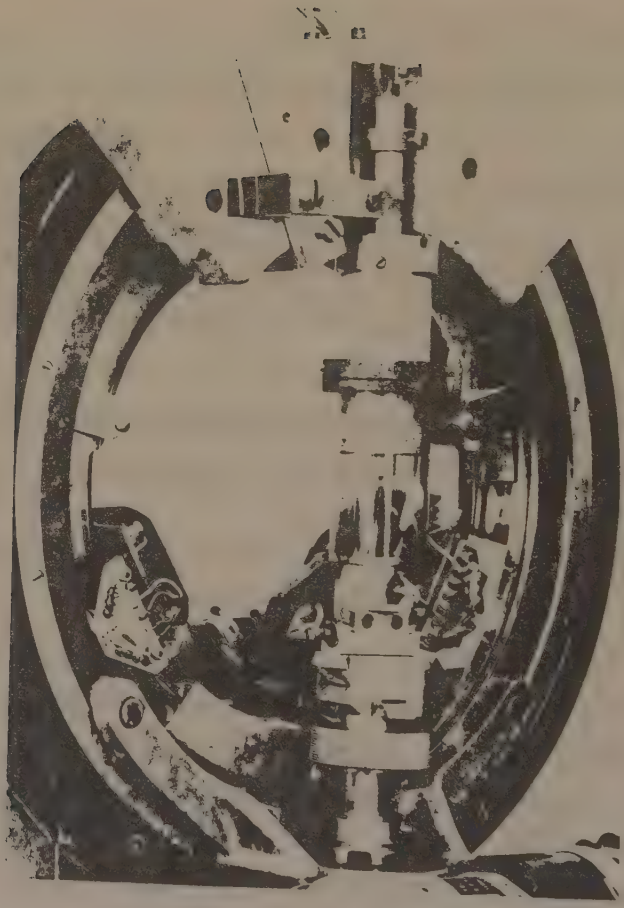


Abb. 4: Detailaufnahme des Heizaufsatzes auf dem automatischen Einkristall-Diffraktometer Hilger & Watts, Modell Y 290/FA 128.

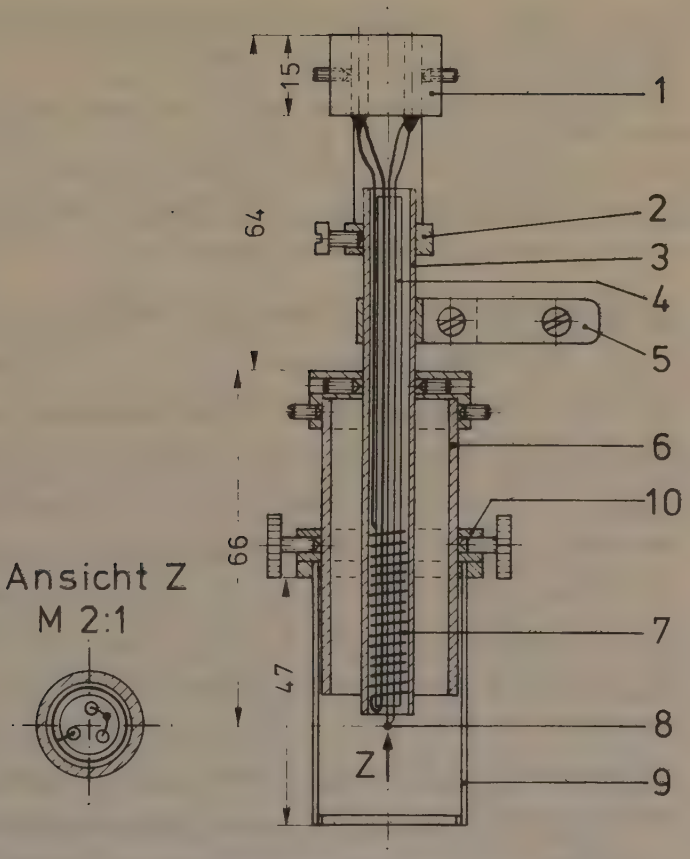


Abb. 5: Schnitt des Temperaturaufsatzes; M 1 : 1

1 - Vierlochverbindungsbuchse aus Teflon
2 - Halter für die Teflon-Buchse
3 - Führungsrohr aus Korund, Ø 10/8 (außen/innen) mm
4 - Dreilochkapillare aus Korund, Ø 6 mm
5 - Schenkel zur Befestigung an einer Haltevorrichtung am Röntgengerät
6 - Korund-Wärmeschutzrohr, Ø 26/22 mm
7 - Heizwendel aus Kanthal-Draht, Ø 0,6 mm
8 - PtRh-Pt Thermoelement, Ø 0,2 mm
9 - Wärmeschutzzylinder (Ø 27 mm) aus Kapton 500H-Polyimidfolie
10 - Justierring für den Kapton-Schutzzylinder

Weitere Details zur Beschreibung der Heizeinrichtung liefern die folgenden Abbildungen im Anhang:

Abb. A1: Gesamtaufnahme der Heizeinrichtung auf dem AED Hilger & Watts, Y 290/FA 128.

Abb. A2: Detailaufnahme des Heizaufsatzes auf der Präzessionskamera Enraf-Nonius, Type Y 925.

Abb. A3: Blockschema der Regelschaltung für die Heizeinrichtung.

Die Temperatureichung des Heizaufsatzes erfolgte durch ein NiCr-Ni-Thermoelement. Das Thermoelement, in einem Goniometerkopf befestigt, wurde dabei in die Stellung des zu messenden Kristalls gebracht. Die Thermoelementperle hatte ungefähr dieselbe Abmessung wie die der Einkristallkugeln. Unterschiede in Wärmeleitfähigkeit wurden nicht berücksichtigt. Die Versuche zeigten, daß der Heizaufsatz bis zur Meßstellentemperatur von max. 320°C verwendet werden kann. Die gewünschte Temperatur der Meßstelle (simuliert durch das NiCr-Ni-Thermoelement) ließ sich mit einer Genauigkeit von 2 - 3°C einstellen.

Während eines Meßvorganges wurde die Temperatur durch das im Heizrohr eingebaute PtRh-Pt-Thermoelement geregelt. Das PtRh-Pt-Thermoelement wurde bei den verhältnismäßig niedrigen Temperaturen der Meßstelle aus dem Grunde verwendet, weil im Inneren des Heizrohres fast doppelt so hohe Temperaturen wie an der Meßstelle herrschten. Dieser große Tempera-

turgradient stellt einen erheblichen Nachteil des Heizaufsatzes dar. Er macht einige Anwendungsmöglichkeiten (wie z.B. Untersuchung unmittelbar an einer Phasengrenze) unmöglich. Die Röntgen-Messungen oberhalb des Curiepunktes wurden deshalb weit über T_c im paraelektrischen Bereich durchgeführt.

Die Vor- und Nachteile des Heizaufsatzes kann man zum Beispiel nach den Kriterien von ROBINSON und FLÖRKE (1963) wie folgt kurz zusammenfassen:

a) Die Absorption der Röntgenstrahlen soll möglichst nicht durch wesentlich verlängerte Luftwege oder durch zusätzlich absorbierende Medien vergrößert werden.
   Diese Forderung ist erfüllt.

b) Die guten Eigenschaften eines bestimmten Gerätetyps bei Zimmertemperatur-Aufnahmen sollen nicht verloren gehen.
   Diese Forderung ist erfüllt.
   Sowohl auf dem AED als auch auf einer Präzessionskamera bleiben die Bewegungsfreiheit des Goniometerkopfes samt Kristall und die Aufnahmemöglichkeiten des Geräts praktisch uneingeschränkt.

c) Der Temperaturbereich soll groß sein.
   Diese Forderung ist nicht erfüllt. Die max. Einsatztemperatur beträgt etwa 320°C.

d) Im Kristall dürfen keine Temperaturgradienten auftreten, die im Hinblick auf das zu bearbeitende Problem wesentlich sind.
   Diese Forderung ist erfüllt.

e) Die anderen Geräteteile sollen durch den Heizaufsatz nicht unzulässig warm werden.

Diese Forderung ist erfüllt.

f) Aufsetzen und Justieren des Kristalls darf nicht zu sehr erschwert sein.

Diese Forderung ist erfüllt.

Goniometerkopf mit Kristall und Heizaufsatz sind vollkommen separat voneinander montiert, wodurch eine beliebige Manipulation des Kristalls ebenso möglich ist wie ohne Heizaufsatz.

g) Die Temperatur soll am Kristall selbst gemessen werden.

Diese Forderung ist nicht erfüllt.

Eine Anwendung des Heizaufsatzes ist für Untersuchungen bei einer definierten Kristalltemperatur ausgeschlossen.

h) Die Temperatur muß geregelt werden können.

Diese Forderung ist erfüllt.

Neben einer guten Temperaturregelung (Abb. A3) verfügt der Heizaufsatz über eine verhältnismäßig große Wärmekapazität. Dies ist für empfindliche Kristalle mit geringer Temperaturwechselbeständigkeit sehr wichtig (z.B. beim Stromausfall), da die Probenvorbereitung und -voruntersuchung für eine Datensammlung am AED in der Regel sehr aufwendig ist.

5. Röntgenkristallographische Untersuchungen

5.1 Strukturanalyse der Mischkristallreihe $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$

Die Mischkristalle $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ ($.25 < x < .75$) kristallisieren in der tetragonalen Wolfram-Bronze Struktur. Kristalle dieses Typs haben die allgemeine Formel: $(A1)_2(A2)_4C_4(B1)_2(B2)_8O_{30}$. Die Struktur zeigt eine entfernte Verwandtschaft mit der Perowskit Struktur, wie es durch die Strukturschemata in Abb. 6 dargestellt ist.

Aus der Mischkristallreihe wurde bis jetzt lediglich nur die Zusammensetzung von $Sr_{.75}Ba_{.27}Nb_2O_6$(S75) von JAMIESON et al. (1968) bei Zimmertemperatur strukturell untersucht und verfeinert.

Im Rahmen dieses Abschnittes der vorliegenden Arbeit bestanden die folgenden Aufgaben:

1) Strukturanalyse der ferroelektrischen Phase anderer Zusammensetzungen bei Zimmertemperatur.
2) Strukturbestimmung der paraelektrischen Hochtemperaturphase.
3) Hauptziel: Aus den strukturellen Verhältnissen Schlüsse auf die Zusammenhänge mit ferroelektrischen Eigenschaften der Mischkristalle zu ziehen (s. Kap. 7 und 8).

Es wurden zu den kristallographischen Untersuchungen die Zusammensetzungen $Sr_{.51}Ba_{.47}Nb_2O_6$(S51) und $Sr_{.68}Ba_{.30}Nb_2O_6$(S68) ausgewählt. Die zur Messung benutzten Proben hatten Kugelgestalt. Die Proben wurden mit dem farblosen, amorphen Kleber

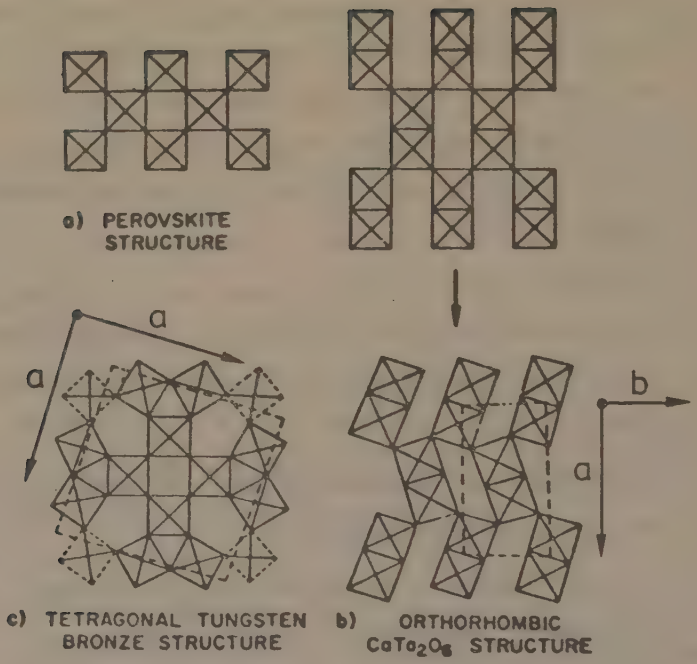


Abb. 6: Strukturschemata der Perowskit, $CaTa_2O_6$ und Wolfram - Bronze Struktur nach GALASSO et al. (1968).

Permabond 747 (bezogen über Fa. Megatron/München) auf einem Glasfaden befestigt. Die Meßtemperaturen lagen bei Zimmertemperatur bzw. jeweils ca. 40°C oberhalb des jeweiligen Curiepunktes.

Kristallographische Daten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Brechungszahlen der Mischkristallreihe liegen bei etwa n = 2,3 (VENTURINI et al. (1968)). Standardabweichungen sind in Tab. 2 wie auch in anderen Tabellen dieses Kapitels in Klammern hinter dem jeweiligen Wert angegeben. Sie entsprechen den letzten signifikanten Stellen dieser Werte.

Die Proben wurden zunächst auf einer Präzessionskamera überprüft. Die Aufnahmen zeigten systematische Auslöschung von Okl mit k = 2n+1. Daraus ergeben sich die möglichen Raumgruppen P4bm, $P\bar{4}b2$, P4/mbm.

Für die ferroelektrische Phase kommt lediglich nur die nichtzentrosymmetrische und polare Raumgruppe P4bm in Frage. Für die paraelektrische Phase zeigte sich später im Laufe der Verfeinerung die zentrosymmetrische Raumgruppe P4/mbm wesentlich wahrscheinlicher als die nichtzentrosymmetrische, nichtpolare Raumgruppe $P\bar{4}b2$.

5.1.1 Datensammlung ; Datenreduzierung

Zur Messung der Intensitätsdaten wurde das AED Hilger & Watts, Modell Y 290/FA 128 und die "ϑ - 2ϑ step-scan" Technik benutzt. Die in Tabelle 2 angegebenen Gitterkonstanten

Tabelle 2: Kristalldaten

Zusammensetzung	$Sr_{.51}Ba_{.47}Nb_2O_6$		$Sr_{.68}Ba_{.30}Nb_2O_6$	
Curiebereich (°C)	120 - 128		67-85	s. Kap. 6
Phase	ferroel.	parael.	ferroel.	parael.
Raumgruppe	P4bm	P4/mbm	P4bm	P4/mbm
Meßtemp. (°C)	20(2)	155(3)	20(2)	120(3)
a (Å)	12.4595(10)	12.5013(7)	12.4312(8)	12.4627(8)
c (Å)	3.9464(4)	3.9493(4)	3.9182(5)	3.9205(4)
V ($Å^3$)	612.64	617.21	605.50	608.93
Z	5	5	5	5
D_r (g/cm^3) röntgenographisch	5.30	5.26	5.25	5.22
D_p (g/cm^3) pyknometrisch	5.15	-	5.12	-
Molekulargewicht	391.07	391.07	382.62	383.62

Tabelle 3: Einzelheiten der Datensammlung, -reduzierung und Verfeinerung

Zusammensetzung	$Sr_{.51}Ba_{.47}Nb_2O_6$		$Sr_{.68}Ba_{.30}Nb_2O_6$	
Phase	ferroel.	parael.	ferroel.	parael.
Meßtemperatur (°C)	20(2)	155(3)	20(2)	120(3)
Strahlung;	MoK_α;	MoK_α;	MoK_α;	MoK_α;
Monochromator	Graphit-	Graphit-	Graphit-	Graphit-
$2\vartheta_{max}$ (°)	66	66	80	66
Gesamtzahl der gemessenen Intensitäten	2529	2556	3938	2476
Zahl der unabhängigen Intensitäten	1302	738	2074	726
Zahl der beobachteten unabhängigen Intensitäten	928	468	1362	488
lin. Absorptionskoeff. $\mu(cm^{-1})$	140.5	139.5	147.6	146.8
Kristallradius (mm)	0.10	0.10	0.13	0.13
$R' = (\Sigma w(\lvert F_o\rvert - \lvert F_c\rvert)^2/\Sigma w F_o^2)^{1/2}$	0.065	0.070	0.063	0.065
$R = \Sigma \lvert\lvert F_o\rvert - \lvert F_c\rvert\rvert / \Sigma \lvert F_o\rvert$	0.058	0.061	0.059	0.055

basieren auf 12 Reflexen, deren Lage auf dem Einkristalldiffraktometer genau ermittelt wurde und die, durch die Methode der kleinsten Quadrate verfeinert, auch als Grundlage der Orientierungsmatrix dienten. Zur Kontrolle der Intensitätsmessungen wurden zwei Referenz-Reflexe in regelmäßigen Abständen überprüft. Weitere Einzelheiten der Messungen sind in Tabelle 3 angegeben.

Die gemessenen Intensitätswerte wurden mit dem Lorentz- und Polarisationsfaktor in relative Strukturfaktoren $|F_o|$ umgerechnet und auf die Absorption korrigiert. Die Absorptionskorrekturfaktoren wurden den International Tables for X-ray Crystallography II (1967) entnommen. Anschließend wurden die Intensitäten für symmetrieäquivalente Reflexe gemittelt. Reflexe mit Intensität $I < 2\sigma_I$ wurden als unbeobachtet angesehen. Es wurde im weiteren nur mit den beobachteten unabhängigen Reflexen gearbeitet.

Im Laufe der Datenreduzierung und Strukturverfeinerung der 4 (resp. 6) Datensätze wurden folgende Rechenprogramme benutzt:

1. Das Datenreduktionsprogramm DATAPH
   (COPPENS et al. (1965)).
2. Das Fourierprogramm SFS
   (B. NEUKÄTER u. A. BIEDEL - unveröffentlicht).
3. Das Verfeinerungsprogramm ORFLS
   (BUSING et al. (1962), modifiziert von W.C. HAMILTON u. J.A. IBERS im Jahre 1967).

4. Das Programm SADIAN + LIST zur Berechnung von interatomaren Abständen und Winkeln
   (W.H. BAUR u. G. WENNINGER - unveröffentlicht).

5. Das Function and Error Programm ORFFE
   (BUSING et al. (1964)).

5.1.2 Strukturverfeinerung

Die Verfeinerung der Atomparameter erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Als Ausgangsparameter dienten die Werte, die aus den Ortsparametern für $Ba_6Ti_2Nb_8O_{30}$ von STEPHENSON (1965) und für $Sr_{.75}Ba_{.27}Nb_2O_6$ von JAMIESON et al. (1968) gemittelt worden waren. Minimalisiert wurde die Funktion $w(|F_o| - |F_c|)^2$, worin $|F_o|$ und $|F_c|$ die beobachteten bzw. berechneten Strukturamplituden sind und w dem Gewicht der Einzelmessung entspricht. Zunächst wurde allen Strukturfaktoren ein Einheitsgewicht zugeordnet, später wurde $w = 1/\sigma^2(|F_o|)$ gesetzt.

Die Streukurven für Nb, O, Ba, Sr wurden den International Tables for X-ray Crystallography IV (1974) entnommen. Zunächst wurde angenommen, daß die ca. 5 Atome Ba und Sr gleichmäßig über die beiden Plätze A1 und A2 (2-zählige und 4-zählige Atomlage) verteilt sind. Es wurde deshalb für das gemischte Atom Ba/Sr eine Streukurve in Form von $(1-x)\cdot f_{Ba} + x\cdot f_{Sr}$, entsprechend der chemischen Zusammensetzung, genommen. Die Streukurven für Nb, Sr, Ba/Sr wurden auf anomale Dispersion (Int. Tab. for X-ray Crystallography III (1968)) korrigiert.

In den ersten Zyklen der Strukturverfeinerung wurden die Atomkoordinaten und die isotropen Temperaturfaktoren variiert. Bei R_2 - Werten von etwa 9 % wurden anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt. Der Verlauf der Verfeinerung wurde

durch Differenz- und Fouriersynthesen kontrolliert.

In den abschließenden Zyklen wurde dann die Besetzungsdichte der Atome Ba/Sr auf den Plätzen A1 und A2 variiert. Ähnlich wie bei JAMIESON et al. (1968) zeigte sich eine Besetzung der A1-Plätze nur durch Sr und die der A2-Plätze durch Ba/Sr als optimale Lösung. Die zuletzt für das Atom Ba/Sr verwendeten Streukurven waren: $.7f_{Ba} + .3f_{Sr}$ für S51 und $.45f_{Ba} + .55f_{Sr}$ für S68. Bei den letzten Zyklen wurden aus allen Datensätzen die 4 stärksten Reflexe (001, 002, 140, 240), wahrscheinlich durch sekundäre Extinktion deutlich geschwächt, von der weiteren Verfeinerung ausgeschlossen. Die Verfeinerung wurde als abgeschlossen angesehen, wenn Verschiebungen der Atomparameter kleiner als die Hälfte der Standardabweichungen waren. Hier bildeten eine Ausnahme die Temperaturfaktoren der Sauerstoffatome O4, O5 (s. Abschnitt 5.1.3).

In Tabellen 4 - 7 sind die Punktlagen (in Klammern die Platzbezeichnung nach der allgemeinen Formel des Wolfram-Bronze-Typs), Besetzungsdichte und die Atomkoordinaten aufgeführt. Tabellen 8 - 11 enthalten die RMS-Amplituden (mittlere quadratische Amplituden) entlang der Hauptachsen des thermischen Schwingungsellipsoids. Tabellen 12 - 15 zeigen die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel (Atombezeichnung Ba/Sr = BS). Für die Ba/Sr bzw. Sr Atome sind nur die Ba/Sr - O bzw. Sr - O Abstände aufgeführt, für die NbO_6-Oktaeder sind zuerst die Nb-O Abstände, dann O-Nb-O Winkel mit den

zugehörigen O-O Abständen angegeben. Für die O Atome sind die Nb-O-Nb Winkel der koordinierenden Nb Atome und die Nb-Nb Abstände aufgeführt.

Die beobachteten und die berechneten Werte der Strukturfaktoren sind in Tabellen A1 - A4 im Anhang angegeben.

Tabelle 4: $Sr_{.51}Ba_{.47}Nb_2O_6$ - Ferroel. Phase. Atomkoordinaten

Atom	Lage	Besetzung (%)	x	y	z
.71Ba/.29Sr	4c(A2)	82,5	0.32802(8)	0.17198(8)	0.5033(24)
Sr	2a(A1)	80	0.0	0.0	0.5
Nb1	2b(B1)	100	0.5	0.0	0.0255(19)
Nb2	8d(B2)	100	0.28869(8)	0.42573(8)	0.0020(22)
O1	8d	100	0.3434(8)	0.0054(10)	-0.0484(41)
O2	8d	100	0.1391(9)	0.0679(8)	0.0573(43)
O5	8d	100	0.2998(13)	0.4177(15)	0.5318(69)
O3	4c	100	0.2177(8)	0.2823(8)	-0.0258(61)
O4	4c	50	0.4848(21)	0.0152(21)	0.4483(65)

Tabelle 5: $Sr_{.51}Ba_{.47}Nb_2O_6$ - Parael. Phase. Atomkoordinaten

Atom	Lage	Besetzung (%)	x	y	z
.71Ba/.29Sr	4h(A2)	82,5	0.32766(14)	0.17234(14)	0.5
Sr	2b(A1)	80	0.0	0.0	0.5
Nb1	2d(B1)	100	0.5	0.0	0.0
Nb2	8i(B2)	100	0.28845(13)	0.42562(14)	0.0
01	8i	100	0.3430(12)	0.0067(14)	0.0
02	8i	100	0.1384(13)	0.0690(11)	0.0
05	8j	100	0.2985(21)	0.4225(30)	0.5
03	4g	100	0.2176(13)	0.2824(13)	0.0
04	4h	50	0.4970(34)	0.0030(34)	0.5

Tabelle 6: $Sr_{.68}Ba_{.30}Nb_2O_6$ - Ferroel. Phase. Atomkoordinaten

Atom	Lage	Besetzung (%)	x	y	z
.45Ba/.55Sr	4c(A2)	82,5	0.32778(6)	0.17222(6)	0.5016(16)
Sr	2a(A1)	80	0.0	0.0	0.5
Nb1	2b(B1)	100	0.5	0.0	0.0235(13)
Nb2	8d(B2)	100	0.28852(5)	0.42544(5)	0.0018(14)
O1	8d	100	0.3443(5)	0.0052(7)	-0.0507(33)
O2	8d	100	0.1383(7)	0.0675(5)	0.0514(44)
O5	8d	100	0.2980(10)	0.4170(13)	0.5158(68)
O3	4c	100	0.2187(6)	0.2813(6)	-0.0299(73)
O4	4c	50	0.4804(17)	0.0196(17)	0.4758(95)

Tabelle 7: $Sr_{.68}Ba_{.30}Nb_2O_6$ - Parael. Phase. Atomkoordinaten

Atom	Lage	Besetzung (%)	x	y	z
.45Ba/.55Sr	4h(A2)	82,5	0.32777(13)	0.17223(13)	0.5
Sr	2b(A1)	80	0.0	0.0	0.5
Nb1	2d(B1)	100	0.5	0.0	0.0
Nb2	8i(B2)	100	0.28840(10)	0.42549(10)	0.0
O1	8i	100	0.3436(9)	0.0061(11)	0.0
O2	8i	100	0.1375(10)	0.0673(9)	0.0
O5	8j	100	0.2988(16)	0.4197(21)	0.5
O3	4g	100	0.2190(10)	0.2810(10)	0.0
O4	4h	50	0.4850(15)	0.0150(15)	0.5

Tabelle 8: $Sr_{.51}Ba_{.47}Nb_2O_6$ - Ferroel. Phase. RMS-Amplituden (Å) entlang der Hauptachsen des thermischen Schwingungsellipsoids.

Atom	1	2	3
Ba/Sr	0.080(6)	0.100(5)	0.204(2)
Sr	0.107(3)	0.107(3)	0.110(6)
Nb1	0.026(11)	0.080(5)	0.087(5)
Nb2	0.063(11)	0.090(7)	0.096(4)
O1	0.09(2)	0.10(3)	0.17(2)
O2	0.07(3)	0.13(2)	0.16(2)
O5	<0	0.19(2)	0.43(2)
O3	<0	0.14(2)	0.15(3)
O4	<0	0.30(6)	0.32(4)

Tabelle 9: $Sr_{.51}Ba_{.47}Nb_2O_6$ - Parael. Phase. RMS-Amplituden (Å).

Atom	1	2	3
Ba/Sr	0.103(5)	0.115(5)	0.239(4)
Sr	0.116(12)	0.122(6)	0.122(6)
Nb1	0.093(9)	0.094(8)	0.177(6)
Nb2	0.085(4)	0.103(4)	0.1191(4)
O1	0.08(4)	0.15(5)	0.17(2)
O2	0.06(5)	0.17(2)	0.19(4)
O5	0.13(3)	0.22(3)	0.32(5)
O3	0.11(8)	0.15(3)	0.16(3)
O4	0.03(40)	0.26(22)	0.53(10)

Tabelle 10: $Sr_{.68}Ba_{.30}Nb_2O_6$ - Ferroel. Phase. RMS-Amplituden (Å) entlang der Hauptachsen des thermischen Schwingungsellipsoids.

Atom	1	2	3
Ba/Sr	0.102(4)	0.123(3)	0.225(2)
Sr	0.112(3)	0.112(3)	0.112(3)
Nb1	0.096(3)	0.099(3)	0.131(3)
Nb2	0.087(3)	0.104(2)	0.116(3)
O1	0.08(1)	0.12(1)	0.23(2)
O2	0.08(1)	0.14(1)	0.22(2)
O5	<0	0.24(2)	0.45(2)
O3	0.12(1)	0.13(3)	0.15(2)
O4	<0	0.33(6)	0.35(3)

Tabelle 11: $Sr_{.68}Ba_{.30}Nb_2O_6$ - Parael. Phase. RMS-Amplituden (Å).

Atom	1	2	3
Ba/Sr	0.114(4)	0.129(4)	0.249(3)
Sr	0.122(7)	0.122(7)	0.122(7)
Nb1	0.097(6)	0.101(6)	0.184(4)
Nb2	0.089(3)	0.106(2)	0.122(2)
O1	0.06(5)	0.17(2)	0.27(2)
O2	0.08(3)	0.16(2)	0.25(2)
O5	0.10(3)	0.22(2)	0.39(2)
O3	0.13(3)	0.16(2)	0.19(3)
O4	<0	0.02(37)	0.55(7)

Tab. 12: $Sr_{.51}Ba_{.47}Nb_2O_6$ - Ferroel. Phase. Interatomare Abstände (Å) und Winkel (°). Standardabweichungen sind ungefähr 0.01 Å für Ba/Sr(BS)-O und Sr-O Abstände, 0.009 Å für Nb-O Abstände (0.025 Å für Nb1-O4 und Nb2-O5), 0.02 Å für O-O und 0.003 Å für Nb-Nb Abstände.

CENTRAL ATOM:	BS 4C		
BS 4C	O3 4C		2.689
BS 4C	O1 8D		2.734
BS 4C	O1 8D		2.734
BS 4C	O4 4C		2.770
BS 4C	O3 4C		2.853
BS 4C	O1 8D		3.014
BS 4C	O1 8D		3.014
BS 4C	O5 8D		3.084
BS 4C	O5 8D		3.084
BS 4C	O2 8D		3.212
BS 4C	O2 8D		3.212
BS 4C	O4 4C		3.306
BS 4C	O2 8D		3.464
BS 4C	O2 8D		3.464
BS 4C	O5 8D		3.548
BS 4C	O5 8D		3.548
BS 4C	NB1 2B		3.569
BS 4C	NB1 2B		3.665
CENTRAL ATOM:	SR 2A		
SR 2A	O2 8D		2.603
SR 2A	O2 8D		2.603
SR 2A	O2 8D		2.603
SR 2A	O2 8D		2.603
SR 2A	O5 8D		2.700
SR 2A	O5 8D		2.700
SR 2A	O5 8D		2.700
SR 2A	O5 8D		2.700
SR 2A	O2 8D		2.926
SR 2A	O2 8D		2.926
SR 2A	O2 8D		2.926
SR 2A	O2 8D		2.926
SR 2A	NB2 8D		3.413
SR 2A	NB2 8D		3.413
SR 2A	NB2 8D		3.413
SR 2A	NB2 8D		3.413
SR 2A	NB2 8D		3.422
SR 2A	NB2 8D		3.422
SR 2A	NB2 8D		3.422
SR 2A	NB2 8D		3.422
CENTRAL ATOM:	NB1 2B		
NB1 2B	O4 4C		1.690
NB1 2B	O4 4C		1.690
NB1 2B	O1 8D		1.974
NB1 2B	O1 8D		1.974
NB1 2B	O1 8D		1.974
NB1 2B	O1 8D		1.974
NB1 2B	O4 4C		2.293
NB1 2B	O4 4C		2.293
O4 4C	O4 4C	18.3	0.537
O4 4C	O1 8D	105.1	2.914
O4 4C	O1 8D	91.8	2.638
O4 4C	O1 8D	105.1	2.914
O4 4C	O1 8D	91.8	2.638
O4 4C	O4 4C	164.1	3.946
O4 4C	O4 4C	177.6	3.983
O4 4C	O1 8D	91.8	2.638
O4 4C	O1 8D	105.1	2.914
O4 4C	O1 8D	91.8	2.638
O4 4C	O4 4C	164.1	3.946
O4 4C	O4 4C	177.6	3.983
O4 4C	O1 8D	91.8	2.638
O4 4C	O1 8D	105.1	2.914
O4 4C	O1 8D	105.1	2.914
O4 4C	O1 8D	91.8	2.638
O4 4C	O4 4C	164.1	3.946
O4 4C	O4 4C	177.6	3.983
O4 4C	O1 8D	91.8	2.638

Tab. 13: $Sr_{.51}Ba_{.47}Nb_2O_6$ - Parael. Phase. Interatomare Abstände (Å) und Winkel (°). Standardabweichungen sind ungefähr 0.01 Å für Ba/Sr(BS)-O und Sr-O Abstände, 0.009 Å für Nb-O Abstände, 0.02 Å für O-O und 0.002 Å für Nb-Nb Abstände.

CENTRAL ATOM:	BS 4H		
BS 4H	O3 4G		2.772
BS 4H	O3 4G		2.772
BS 4H	O1 8I		2.867
BS 4H	O1 8I		2.867
BS 4H	O1 8I		2.867
BS 4H	O1 8I		2.867
BS 4H	O4 4H		2.993
BS 4H	O4 4H		3.100
BS 4H	O5 8J		3.149
BS 4H	O5 8J		3.149
BS 4H	O2 8I		3.341
BS 4H	O2 8I		3.341
BS 4H	O2 8I		3.341
BS 4H	O2 8I		3.341
BS 4H	O5 8J		3.499
BS 4H	O5 8J		3.499
BS 4H	NB1 2D		3.631
BS 4H	NB1 2D		3.631
CENTRAL ATOM:	SR 2B		
SR 2B	O5 8J		2.699
SR 2B	O5 8J		2.699
SR 2B	O5 8J		2.699
SR 2B	O5 8J		2.699
SR 2B	O2 8I		2.764
SR 2B	O2 8I		2.764
SR 2B	O2 8I		2.764
SR 2B	O2 8I		2.764
SR 2B	O2 8I		2.764
SR 2B	O2 8I		2.764
SR 2B	O2 8I		2.764
SR 2B	O2 8I		2.764
SR 2B	NB2 8I		3.429
SR 2B	NB2 8I		3.429
SR 2B	NB2 8I		3.429
SR 2B	NB2 8I		3.429
SR 2B	NB2 8I		3.429
SR 2B	NB2 8I		3.429
SR 2B	NB2 8I		3.429
CENTRAL ATOM:	NB1 2D		
NB1 2D	O1 8I		1.965
NB1 2D	O1 8I		1.965
NB1 2D	O1 8I		1.965
NB1 2D	O1 8I		1.965
NB1 2D	O4 4H		1.975
NB1 2D	O4 4H		1.975
NB1 2D	O4 4H		1.975
NB1 2D	O4 4H		1.975
O1 8I	O1 8I	94.9	2.895
O1 8I	O1 8I	85.1	2.657
O1 8I	O1 8I	180.0	3.930
O1 8I	O4 4H	88.9	2.758
O1 8I	O4 4H	91.1	2.814
O1 8I	O4 4H	88.9	2.758
O1 8I	O4 4H	91.1	2.814
O1 8I	O1 8I	180.0	3.930
O1 8I	O1 8I	85.1	2.657
O1 8I	O4 4H	91.1	2.814
O1 8I	O4 4H	88.9	2.758
O1 8I	O4 4H	91.1	2.814
O1 8I	O4 4H	88.9	2.758
O1 8I	O4 4H	91.1	2.814
O1 8I	O4 4H	88.9	2.758
O1 8I	O4 4H	91.1	2.814
O1 8I	O4 4H	88.9	2.758
O1 8I	O4 4H	91.1	2.814
O1 8I	O4 4H	88.9	2.758
O4 4H	O4 4H	3.1	0.107
O4 4H	O4 4H	176.9	3.949
O4 4H	O4 4H	180.0	3.951
O4 4H	O4 4H	180.0	3.951
O4 4H	O4 4H	176.9	3.949
O4 4H	O4 4H	3.1	0.107
CENTRAL ATOM:	NB2 8I		
NB2 8I	O1 8I		1.931
NB2 8I	O2 8I		1.953
NB2 8I	O5 8J		1.979
NB2 8I	O5 8J		1.979
NB2 8I	O3 4G		1.998
NB2 8I	O2 8I		2.012
O1 8I	O2 8I	172.5	3.876
O1 8I	O5 8J	93.7	2.852
O1 8I	O5 8J	93.7	2.852
O1 8I	O3 4G	95.4	2.906
O1 8I	O2 8I	85.3	2.673
O2 8I	O5 8J	86.2	2.688
O2 8I	O5 8J	86.2	2.688
O2 8I	O3 4G	92.1	2.845
O2 8I	O2 8I	87.2	2.734
O5 8J	O5 8J	172.4	3.949
O5 8J	O3 4G	90.6	2.827
O5 8J	O2 8I	89.3	2.806
O5 8J	O3 4G	90.6	2.827
O5 8J	O2 8I	89.3	2.806
O3 4G	O2 8I	180.0	4.010
CENTRAL ATOM:	O1 8I		
NB2 8I	NB1 2D	145.9	3.724
CENTRAL ATOM:	O2 8I		
NB2 8I	NB2 8I	177.2	3.965
CENTRAL ATOM:	O5 8J		
NB2 8I	NB2 8I	172.4	3.949
CENTRAL ATOM:	O3 4G		
NB2 8I	NB2 8I	142.6	3.785
CENTRAL ATOM:	O4 4H		
O4 4H	NB1 2D	88.4	1.975

Tab. 14: $Sr_{.68}Ba_{.30}Nb_2O_6$ - Ferroel. Phase. Interatomare Abstände (Å) und Winkel (°). Standardabweichungen sind ungefähr 0.01 Å für Ba/Sr(BS)-O und Sr-O Abstände, 0.007 Å für Nb-O Abstände (0.025 Å für Nb1-O4 und Nb2-O5), 0.02 Å für O-O und 0.003 Å für Nb-Nb Abstände.

CENTRAL ATOM:	BS 4C			O4 4C	O1 8D	106.5	3.017
				O4 4C	O1 8D	90.5	2.675
BS 4C	O3 4C		2.658	O4 4C	O4 4C	178.1	3.978
BS 4C	O4 4C		2.686	O4 4C	O4 4C	159.9	3.918
BS 4C	O1 8D		2.725	O1 8D	O1 8D	162.9	3.874
BS 4C	O1 8D		2.725	O1 8D	O1 8D	85.0	2.646
BS 4C	O3 4C		2.831	O1 8D	O1 8D	92.9	2.830
BS 4C	O1 8D		3.006	O1 8D	O4 4C	74.9	2.518
BS 4C	O1 8D		3.006	O1 8D	O4 4C	88.1	2.879
BS 4C	O5 8D		3.066	O1 8D	O1 8D	92.9	2.830
BS 4C	O5 8D		3.066	O1 8D	O1 8D	85.0	2.646
BS 4C	O2 8D		3.217	O1 8D	O4 4C	88.1	2.879
BS 4C	O2 8D		3.217	O1 8D	O4 4C	74.9	2.518
BS 4C	O4 4C		3.373	O1 8D	O1 8D	162.9	3.874
BS 4C	O2 8D		3.447	O1 8D	O4 4C	74.9	2.518
BS 4C	O2 8D		3.447	O1 8D	O4 4C	88.1	2.879
BS 4C	O5 8D		3.537	O1 8D	O4 4C	88.1	2.879
BS 4C	O5 8D		3.537	O1 8D	O4 4C	74.9	2.518
BS 4C	NB1 2B		3.560	O4 4C	O4 4C	18.2	0.688
BS 4C	NB1 2B		3.654				
				CENTRAL ATOM:	NB2 8D		
CENTRAL ATOM:	SR 2A						
				NB2 8D	O5 8D		1.911
SR 2A	O2 8D		2.598	NB2 8D	O1 8D		1.937
SR 2A	O2 8D		2.598	NB2 8D	O2 8D		1.967
SR 2A	O2 8D		2.598	NB2 8D	O3 4C		1.995
SR 2A	O2 8D		2.598	NB2 8D	O2 8D		1.996
SR 2A	O5 8D		2.715	NB2 8D	O5 8D		2.020
SR 2A	O5 8D		2.715	O5 8D	O1 8D	88.6	2.687
SR 2A	O5 8D		2.715	O5 8D	O2 8D	91.2	2.770
SR 2A	O5 8D		2.715	O5 8D	O3 4C	89.2	2.644
SR 2A	O2 8D		2.886	O5 8D	O2 8D	96.7	2.921
SR 2A	O2 8D		2.886	O5 8D	O5 8D	170.8	3.918
SR 2A	O2 8D		2.886	O1 8D	O2 8D	172.9	3.896
SR 2A	O2 8D		2.886	O1 8D	O3 4C	94.7	2.893
SR 2A	NB2 8D		3.403	O1 8D	O2 8D	86.9	2.706
SR 2A	NB2 8D		3.403	O1 8D	O5 8D	100.3	3.043
SR 2A	NB2 8D		3.403	O2 8D	O3 4C	92.3	2.857
SR 2A	NB2 8D		3.403	O2 8D	O2 8D	86.1	2.706
SR 2A	NB2 8D		3.411	O2 8D	O5 8D	80.1	2.564
SR 2A	NB2 8D		3.411	O3 4C	O2 8D	177.5	3.990
SR 2A	NB2 8D		3.411	O3 4C	O5 8D	92.3	2.896
SR 2A	NB2 8D		3.411	O2 8D	O5 8D	85.5	2.727
CENTRAL ATOM:	NB1 2B			CENTRAL ATOM:	O1 8D		
NB1 2B	O4 4C		1.805	NB2 8D	NB1 2B	144.0	3.703
NB1 2B	O4 4C		1.805				
NB1 2B	O1 8D		1.959	CENTRAL ATOM:	O2 8D		
NB1 2B	O1 8D		1.959				
NB1 2B	O1 8D		1.959	NB2 8D	NB2 8D	168.2	3.942
NB1 2B	O1 8D		1.959				
NB1 2B	O4 4C		2.174	CENTRAL ATOM:	O5 8D		
NB1 2B	O4 4C		2.174				
O4 4C	O4 4C	22.0	0.688	NB2 8D	NB2 8D	170.8	3.918
O4 4C	O1 8D	90.5	2.675				
O4 4C	O1 8D	106.5	3.017	CENTRAL ATOM:	O3 4C		
O4 4C	O1 8D	90.5	2.675				
O4 4C	O1 8D	106.5	3.017	NB2 8D	NB2 8D	141.1	3.762
O4 4C	O4 4C	159.9	3.918				
O4 4C	O4 4C	178.1	3.978	CENTRAL ATOM:	O4 4C		
O4 4C	O1 8D	106.5	3.017				
O4 4C	O1 8D	90.5	2.675	O4 4C	NB1 2B	79.0	1.803

Tab. 15: $Sr_{.68}Ba_{.30}Nb_2O_6$ - Parael. Phase. Interatomare Abstände (Å) und Winkel (°).

Standardabweichungen sind ungefähr 0.01 Å für Ba/Sr(BS)-O und Sr-O Abstände, 0.007 Å für Nb-O Abstände, 0.02 Å für O-O und 0.001 Å für Nb-Nb Abstände.

CENTRAL ATOM:	BS 4H		
BS 4H	O3 4G		2.742
BS 4H	O3 4G		2.742
BS 4H	O4 4H		2.772
BS 4H	O1 8I		2.858
BS 4H	O1 8I		2.858
BS 4H	O1 8I		2.858
BS 4H	O1 8I		2.858
BS 4H	O5 8J		3.106
BS 4H	O5 8J		3.106
BS 4H	O4 4H		3.299
BS 4H	O2 8I		3.343
BS 4H	O2 8I		3.343
BS 4H	O2 8I		3.343
BS 4H	O2 8I		3.343
BS 4H	O5 8J		3.520
BS 4H	O5 8J		3.520
BS 4H	NB1 2D		3.614
BS 4H	NB1 2D		3.614
CENTRAL ATOM:	SR 2B		
SR 2B	O5 8J		2.700
SR 2B	O5 8J		2.700
SR 2B	O5 8J		2.700
SR 2B	O5 8J		2.700
SR 2B	O2 8I		2.736
SR 2B	O2 8I		2.736
SR 2B	O2 8I		2.736
SR 2B	O2 8I		2.736
SR 2B	O2 8I		2.736
SR 2B	O2 8I		2.736
SR 2B	O2 8I		2.736
SR 2B	O2 8I		2.736
SR 2B	NB2 8I		3.415
SR 2B	NB2 8I		3.415
SR 2B	NB2 8I		3.415
SR 2B	NB2 8I		3.415
SR 2B	NB2 8I		3.415
SR 2B	NB2 8I		3.415
SR 2B	NB2 8I		3.415
SR 2B	NB2 8I		3.415
CENTRAL ATOM:	NB1 2D		
NB1 2D	O1 8I		1.950
NB1 2D	O1 8I		1.950
NB1 2D	O1 8I		1.950
NB1 2D	O1 8I		1.950
NB1 2D	O4 4H		1.978
NB1 2D	O4 4H		1.978
NB1 2D	O4 4H		1.978
NB1 2D	O4 4H		1.978
O1 8I	O1 8I	180.0	3.901
O1 8I	O1 8I	94.5	2.864
O1 8I	O1 8I	85.5	2.648
O1 8I	O4 4H	84.4	2.638
O1 8I	O4 4H	84.4	2.638
O1 8I	O4 4H	95.6	2.910
O1 8I	O4 4H	95.6	2.910
O1 8I	O1 8I	85.5	2.648
O1 8I	O1 8I	94.5	2.864
O1 8I	O4 4H	95.6	2.910
O1 8I	O4 4H	95.6	2.910
O1 8I	O4 4H	84.4	2.638
O1 8I	O4 4H	84.4	2.638
O1 8I	O4 4H	84.4	2.638
O1 8I	O4 4H	84.4	2.638
O1 8I	O4 4H	95.6	2.910
O1 8I	O4 4H	95.6	2.910
O4 4H	O4 4H	164.7	3.921
O4 4H	O4 4H	15.3	0.527
O4 4H	O4 4H	180.0	3.956
O4 4H	O4 4H	180.0	3.956
O4 4H	O4 4H	15.3	0.527
O4 4H	O4 4H	164.7	3.921
CENTRAL ATOM:	NB2 8I		
NB2 8I	O1 8I		1.928
NB2 8I	O2 8I		1.963
NB2 8I	O5 8J		1.966
NB2 8I	O5 8J		1.966
NB2 8I	O2 8I		1.994
NB2 8I	O3 4G		1.998
O1 8I	O2 8I	172.2	3.882
O1 8I	O5 8J	94.3	2.855
O1 8I	O5 8J	94.3	2.855
O1 8I	O2 8I	86.2	2.679
O1 8I	O3 4G	95.8	2.913
O2 8I	O5 8J	85.7	2.671
O2 8I	O5 8J	85.7	2.671
O2 8I	O2 8I	86.0	2.699
O2 8I	O3 4G	92.1	2.850
O5 8J	O5 8J	171.3	3.921
O5 8J	O2 8I	90.1	2.802
O5 8J	O3 4G	89.8	2.797
O5 8J	O2 8I	90.1	2.802
O5 8J	O3 4G	89.8	2.797
O2 8I	O3 4G	178.1	3.991
CENTRAL ATOM:	O1 8I		
NB2 8I	NB1 2D	146.3	3.712
CENTRAL ATOM:	O2 8I		
NB2 8I	NB2 8I	176.0	3.954
CENTRAL ATOM:	O5 8J		
NB2 8I	NB2 8I	171.3	3.921
CENTRAL ATOM:	O3 4G		
NB2 8I	NB2 8I	141.3	3.770
CENTRAL ATOM:	O4 4H		
O4 4H	NB1 2D	82.3	1.978

5.1.3 Diskussion der Struktur ; Überstrukturerscheinungen

Abbildung 7 zeigt am Beispiel der parael. Phase von der Probe S51 die Projektion der Struktur parallel [001].

In der Elementarzelle befinden sich 10 verzerrte NbO_6-Oktaeder. Die Sr-Atome liegen auf den zwölffach koordinierten kuboktaedrischen Plätzen A1, die Ba/Sr Atome auf den neunfach koordinierten trigonalprismatischen Plätzen A2. In Richtung senkrecht zu [001] besteht die Struktur aus zwei Schichten. Die eine (bei z = 0) stellt mit den Atomen Nb1, Nb2, O1, O2, O3 eine dichtest gepackte Schicht dar. Die andere Schicht (bei z = 0.5) ist wesentlich lockerer gepackt, da die Plätze A1 und A2 nur zu ca. 80 % besetzt und die Plätze C leer sind. Die trigonal planaren C-Plätze können nur durch kleine Atome, wie z.B. Li in $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$ besetzt werden. Die Verzerrung der NbO_6-Oktaeder in xy-Richtung ist in der parael. Phase kleiner als die in der ferroel. Phase (vgl. Tabellen 4 und 5). Die Verschiebungen der Atome in z-Richtung in der ferroel. Phase werden im Kap. 8 diskutiert.

Wie aus den Tabellen 8 - 11 ersichtlich ist, sind einige Komponenten der anisotropen Temperaturfaktoren der Atome O4 und O5 entweder negativ oder sehr klein. Dies ist erfahrungsgemäß ein Ergebnis der Näherung des Aufspaltungszustandes durch ein Ellipsoid bei der Least-squares-Verfeinerung. Treten solche Effekte auf, so liegt der Verdacht nahe, daß die Struktur Überstrukturerscheinungen zeigt.

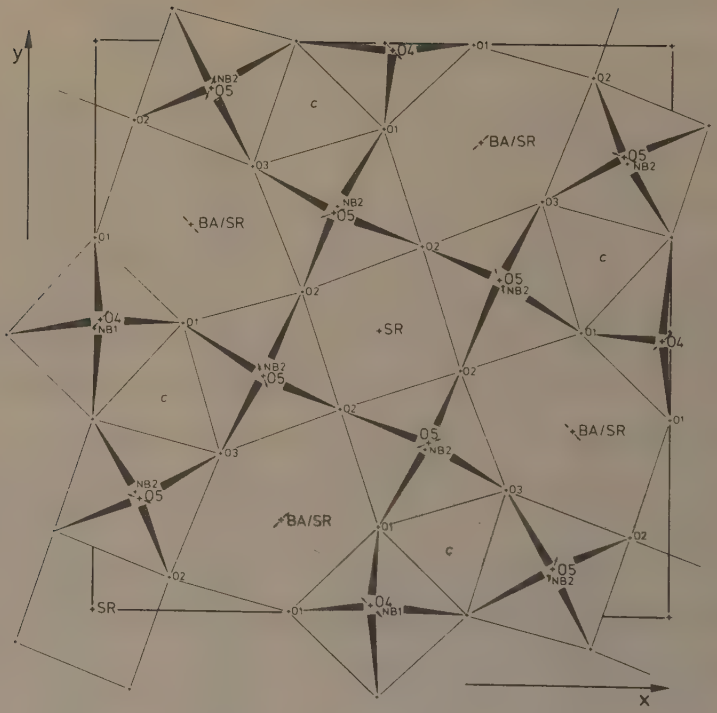


Abb. 7: $Sr_{.51}Ba_{.47}Nb_2O_6$-Parael. Phase. Projektion der Struktur parallel [001].

Die Pfeile zeigen die Richtung der längsten Hauptachse des thermischen Schwingungsellipsoids der Atome in der z = 0.5-Schicht an. Die 4 leeren C-Plätze sind durch kleines c (und ohne sonst übliches Markierungskreuz) gekennzeichnet. Die anderen untersuchten Fälle zeigen das gleiche Strukturbild. Genaue Positionen der Atome sind aus den Tabellen 4-7 zu entnehmen.

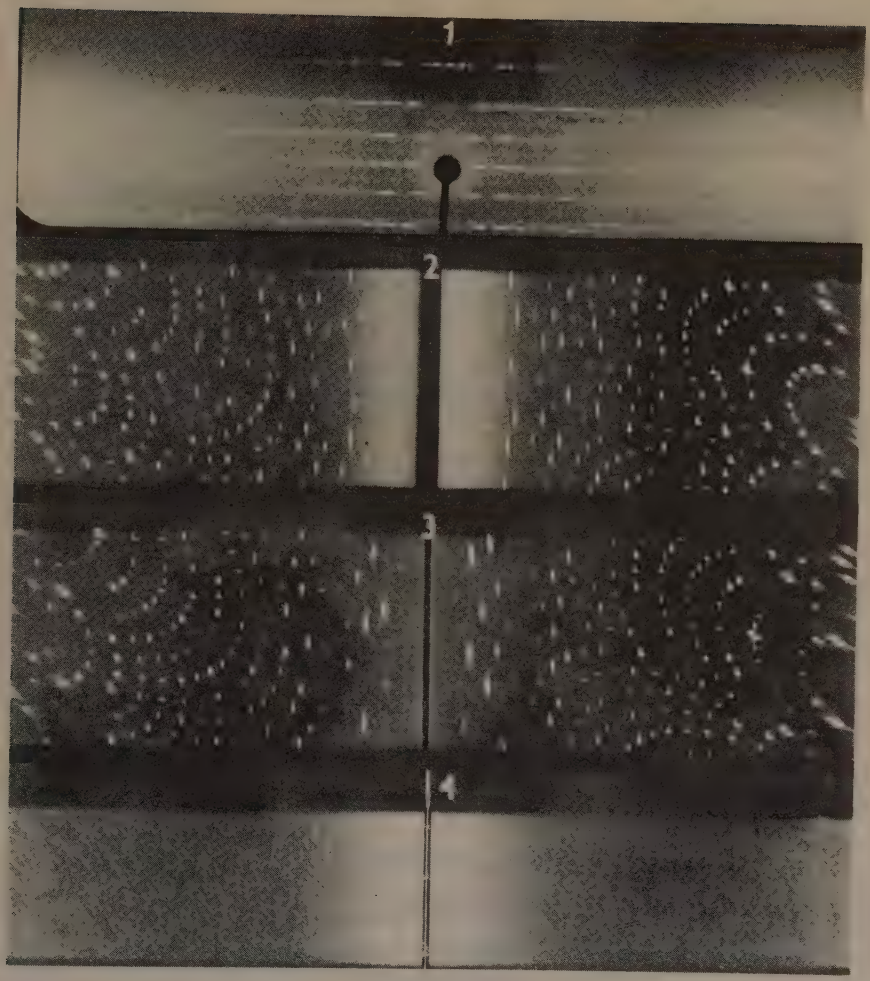


Abb. 8: $Sr_{.68}Ba_{.30}Nb_2O_6$ - Ferroel. Phase. Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen.

1. Drehkristallaufnahme um c-Achse (MoK_α, Graphitmonochromator).

CuK_α, Graphitmonochromator,

Aufnahmedauer je ca. 10 Tage:

2. Weissenbergaufnahme hk0
3. Weissenbergaufnahme hk1
4. Weissenbergaufnahme "hk1/2".

Daraufhin wurden stark überbelichtete Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen mit Monochromator angefertigt (Abbildung 8). Sie zeigten tatsächlich deutliche Hinweise auf Überstrukturerscheinungen. Diese Überstrukturerscheinungen sind nach qualitativer Auswertung zweier Art:

1. Teilweise geordnete Verteilung von Ba und Sr.
2. Aufspaltung einiger Sauerstofflagen in xy-Richtung mit Fernordnung, die auf keine einfache Vervielfachung der Gitterkonstanten schließen läßt.

Auf die quantitative Klärung dieser Erscheinungen wurde verzichtet, da

1. der Aufwand hierfür vermutlich unangemessen hoch wäre,
2. die quantitative Klärung würde keinen wesentlichen Beitrag für die Quantifizierung der ferroelektrischen Eigenschaften liefern, da
3. diese nicht wesentlich von der Ba Sr-Verteilung abhängig sind und
4. die Sauerstoffaufspaltung in der xy-Ebene liegt, so daß der Einfluß auf die für die spontane Polarisation wichtige z-Richtung ohne weiteres vernachlässigt werden kann.

5.2 Strontiumniobat $SrNb_2O_6$

Es sei betont, daß dieser Abschnitt eine abgeschlossene Einheit bildet und mit Ausnahme des Kapitels 3 zu keinem anderen Teil in engerer Beziehung steht. Untersuchungen an $SrNb_2O_6$ wurden zunächst nicht beabsichtigt. Das Interesse an diesen Einkristallen erweckten die Ergebnisse von BRUSSET et al. (1971).

Sie fanden neben der monoklinen (pseudoorthorhombischen) Tieftemperaturform (s. Tab. 16 und Strukturschemata in Abb. 6) auch eine Hochtemperaturmodifikation mit tetragonaler Wolfram-Bronze-Struktur, die als metastabile Phase bei Zimmertemperatur über Monate beständig sein soll. In der Arbeit werden auch die Bedingungen einer reversiblen Transformation zwischen beiden Phasen angegeben. Die monoklinen Einkristalle lassen sich danach durch Tempern bei 1450°C über 96 h in tetragonale Einkristalle umwandeln und die tetragonalen Kristalle werden in monokline durch Tempern bei 1300°C in 64 h überführt.

BRUSSET et al. haben an den bernsteinfarbenen tetragonalen Einkristallen folgende Parameter ermittelt:

Gitterkonstanten $a = 12.53 \pm 0.03$, $c = 3.88 \pm 0.01$ Å

pyknometrische Dichte $D_p = 4{,}93\ g/cm^3$

röntgenographische Dichte $D_r = 5{,}02\ g/cm^3$

mögliche Raumgruppen P422, P4mm, P4/mmm, $P\bar{4}2m$, $P\bar{4}m2$.

Von den vorgeschlagenen Raumgruppen ist besonders die nicht-

zentrosymmetrische und polare Raumgruppe P4mm interessant. Einkristalle dieser Raumgruppe sind pyroelektrisch und können auch ferroelektrische Eigenschaften besitzen.

Es wurden deshalb die folgenden eigenen Untersuchungen unternommen. Von dem gezüchteten zylindrischen $Sr_{.98}Nb_{2.01}O_6$ - Einkristall wurde eine dünne Scheibe abgesägt und zertrümmert. Die Kristallsplitter zeigten unter dem Polarisationsmikroskop scharfe Auslöschung.

Ein Kristallsplitter wurde zunächst auf einer Präzessionskamera überprüft. Es wurden die reziproken Schichten h0l, 0kl, h1l, h2l aufgenommen. Als Mittelwerte der Gitterkonstanten ergaben sich aus den Aufnahmen:

$a = 10{,}96 \pm 0{,}03$ Å

$b = 5{,}57 \pm 0{,}02$ Å

$c = 7{,}71 \pm 0{,}02$ Å

$\beta = 90{,}3^\circ \pm 0{,}1^\circ$

Die systematischen Auslöschungen ((h0l) mit h = 2n+1, (0k0) mit k = 2n+1) führen zu der Raumgruppe $P2_1/a$. Es wurde weiter die pyknometrische Dichte mit $D_p = 5{,}03$ g/cm^3 bestimmt. Daraus resultieren 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z = 4), damit ergibt sich eine röntgenographische Dichte von $D_r = 5{,}20$ g/cm^3.

Die oben aufgeführten Ergebnisse befinden sich in guter Übereinstimmung mit den für die monokline Modifikation von BRUSSET et al. angegebenen Daten. Tabelle 16 enthält eine Gegenüberstellung entsprechender Meßwerte von verschiedenen Autoren.

Tabelle 16: Strontiumniobat $SrNb_2O_6$ bei Zimmertemperatur

Kristall-formel	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	Raumgruppe	Dichte (g/cm^3) D_r	D_p	Autor *)
$SrNb_2O_6$	11.02	5.60	7.73	90.2	$P2_1/a$	5.20	5.11	BRUSSET et al. (1971)
$SrNb_2O_6$	11.02	5.60	7.73	ortho-rhomb.	isostruktu-rell mit $CaTa_2O_6$	5.4	5.1	WHISTON & SMITH (1967)
$Sr_{.98}Nb_{2.01}O_6$	10.96	5.57	7.71	90.3	$P2_1/a$	5.20	5.03	eigene Messung.
$CaTa_2O_6$	11.07	5.38	7.51	ortho-rhomb.	Pnam	7.40	7.32	JAHN-BERG (1963)

*) Autor dieser Arbeit verwendet hier die in Kristallographie übliche und auch in diesem Falle günstigere 2. Aufstellung (vgl. Abb. 6). BRUSSET et al. machen ihre Angaben in der 1. Aufstellung ($\gamma \neq 90^\circ$). In der 1. Aufstellung gilt: $a' = a$, $b' = c$, $c' = \bar{b}$.

Es wurden dann einige Kristallstücke und -splitter in Platintiegel bei Temperatur von 1450°C über 120 h im Rh-Rohrofen getempert. Nach Beendigung des Temperns wurden sie innerhalb von 20 min. auf Zimmertemperatur abgekühlt. Unmittelbar danach wurden auf der Präzessionskamera dieselben Schichtaufnahmen wiederholt. Die neuen Aufnahmen brachten keinerlei Änderungen (im Rahmen der Meßgenauigkeit) gegenüber den ursprünglichen Meßparametern.

Die erwartete Umwandlung der monoklinen in die tetragonalen Kristalle mit der Wolfram-Bronze-Struktur hat sich in unserem Falle nicht bestätigen lassen. Aus diesem Grunde wurde von einer Durchführung der ferroelektrischen Messungen abgesehen und auf weitere Untersuchungen der Einkristalle mit dieser Zusammensetzung verzichtet.

6. Dielektrische Meßverfahren

6.1 Komplexe Dielektrizitätszahl; Elektrische Leitfähigkeit

Der Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätszahl (Dielektrizitätskonstante, DK) wurde in einer Kondensatoranordnung mit der Scheinwiderstands-Meßbrücke R277 von Fa. Siemens (1970) gemessen. Weitere Komponenten der Meßanordnung bildeten Meß-Sender Rel 3 W 38 - Siemens (1966), Überlagerungsempfänger Rel 3 U 420 - Siemens (1966), indirekt beheizter Ofen mit Meßzelle, Thermostat und Zweipunkt-Temperaturregler. Abbildung 9 zeigt das Blockschaltbild dieser Meßanordnung.

Die Proben waren dünne Scheiben, geschnitten senkrecht zur polaren c-Achse. Die Probendicke betrug 0,95 - 1,15 mm. Mit Hilfe von Cu-Elektroden wurden dann Meßkondensatoren gebildet. Zur Befestigung diente der elektrisch hoch-leitfähige Kleber auf Silber-Epoxydharz-Basis E 3021 der Fa. Epoxy Produkte / Fürth. Diese Klebemittel haben eine ausgezeichnete Konstanz des niedrigen spez. Widerstandes über einen Temperaturbereich von 20 - 170°C.

Auf eine Beschreibung des Ofens und der Meßzelle wird hier verzichtet, da es sich um Konstruktionen handelt, die bei ähnlichen Messungen durchaus üblich sind. Als Wärmeleitmedium diente Äthylenglycol. Der Thermostat Haake F 4291 erlaubte im Temperaturbereich von 20 - 150°C eine Einstell-

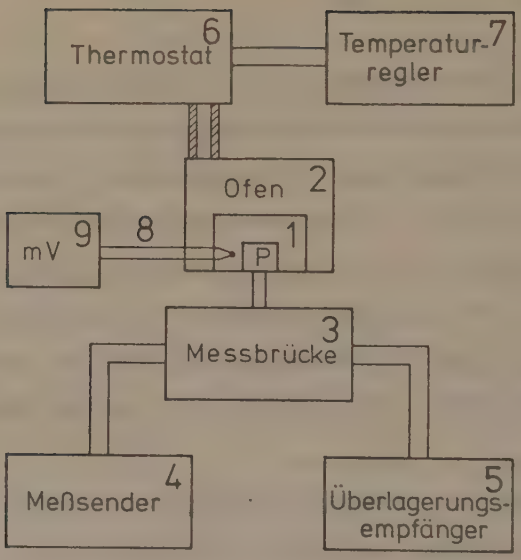
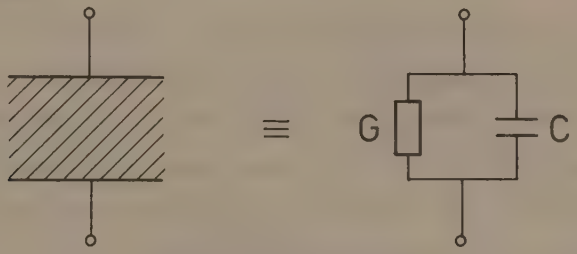


Abb. 9: Blockschaltbild der Dielektrizitätskonstante-Meßanordnung.

1 - Meßzelle mit Probe P = Meßkondensator
2 - indirekt beheizter Ofen
3 - Meßbrücke : Siemens R 277
4 - Meßsender : Siemens Rel 3W 38
5 - Überlagerungsempfänger : Siemens Rel 3U 420
6 - Thermostat : Haake F 4291
7 - Zweipunkt-Temperaturregler : Haake TP 32
8 - Cu-Konstantan Thermoelement
9 - mV : Millivoltmeter

genauigkeit von $\pm$ 0,3°C. Die Temperaturmessung geschah mit einem Cu-Konstantan Thermoelement, das sich in unmittelbarer Nähe von der Probe befand.

Die Probe, d.h. der Meßkondensator, läßt sich als Parallelersatzschaltung mit frequenzabhängigen Schaltelementen C und G darstellen.



Für die Kapazität C resp. den Leitwert G gilt

$$C = \varepsilon_o \varepsilon' \frac{F}{d}$$

$$G = \varepsilon_o \omega \varepsilon'' \frac{F}{d} \qquad (6.1)$$

Dabei ist:

$\varepsilon_o = 8{,}854\ \mathrm{pFm}^{-1}$ - elektrische Feldkonstante

$\varepsilon' = \varepsilon'_{33} = \varepsilon'_c$ - Realteil der DK

$\varepsilon'' = \varepsilon''_{33} = \varepsilon''_c$ - Imaginärteil der DK

$\omega = 2\pi f$ - Kreisfrequenz

f = Frequenz

F = Fläche der Probe

d = Probendicke.

Die komplexe Dielektrizitätszahl kann man also schreiben

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \frac{d}{\varepsilon_o F} \left(C - j \frac{1}{\omega} \cdot G\right) \qquad (6.2)$$

Die Energieverluste in einem Dielektrikum werden durch den Faktor $\tan\delta$ dargestellt:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{G}{\omega C} \qquad (6.3)$$

Dieser Verlustfaktor ist einer der wichtigsten Maßstäbe bei der Beurteilung von Anwendungsmöglichkeiten der Einkristalle für elektrooptische Zwecke.

Die Dielektrizitätszahlen ε' und ε'' resp. die Größen C und G wurden als Funktion von Kreisfrequenz ω und Temperatur T untersucht. Gemessen wurde nach dem Nullabgleichverfahren in einer Wheatstone-Brückenschaltung. Als Meßspannung wurden 5 V gewählt. Die Meßfrequenzen betrugen 100 Hz, 1kHz, 1 MHz und es wurde im Temperaturbereich von 20 bis 150°C gemessen. Die einzelnen Meßwerte befinden sich in Tabellen A5 - A8 im Anhang.

Abbildung 10 zeigt den Verlauf von ε' bzw. $\tan\delta$ in Abhängigkeit von Temperatur T bei f = 1 kHz. Dieser Verlauf ist besonders wichtig, da er beweist, daß bei Strontiumbariumniobaten kein diskreter Curiepunkt, sondern ein Curiebereich vorliegt. Das Kriterium, nach dem ein Material eine diskrete Curietemperatur hat, wenn die Maxima vom Realteil der DK ε' und dem Verlustfaktor $\tan\delta$ bei derselben Temperatur liegen, ist deutlich nicht erfüllt.

Wird der Mittelwert der Curietemperatur mit $\bar{T}_c$ bezeichnet, dann kann man die Breite des Curiebereiches bei der Zusammensetzung $Sr_{.68}Ba_{.30}Nb_2O_6$ (S68) bzw. $Sr_{.51}Ba_{.47}Nb_2O_6$ (S51)

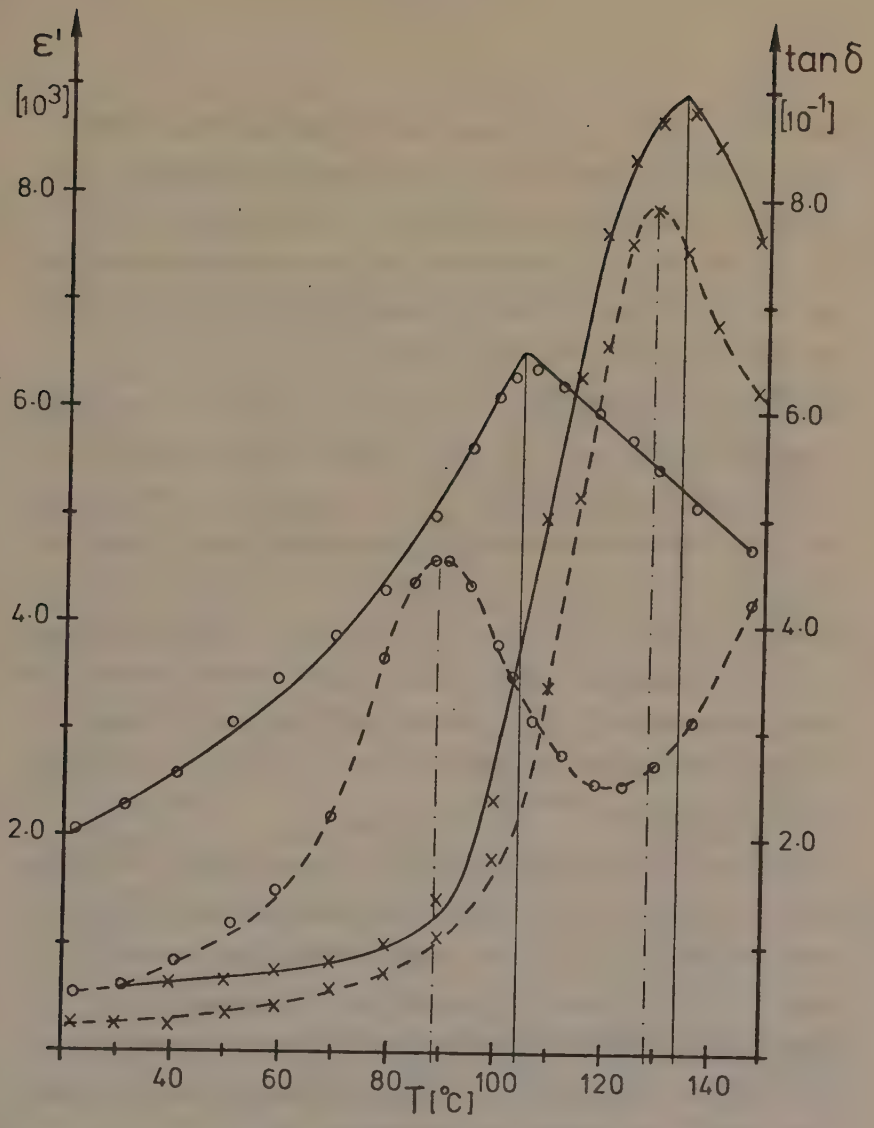


Abb. 10: Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätszahl ε' und des Verlustfaktors tan δ bei f = 1 kHz.
Einkristallzusammensetzung $Sr_{.68}Ba_{.30}Nb_2O_6$ = S68 : o
$Sr_{.51}Ba_{.47}Nb_2O_6$ = S51 : x;
ε' - ausgezogene Kurve, tan δ - gestreichelte Kurve;
Meßgenauigkeit ± 5 %.

mit $\bar{T}_c \pm 9$ bzw. $\bar{T}_c \pm 4^{\circ}C$ angeben. Die Maxima von ε' bzw. $\tan\delta$ in Abb. 10 sind durch Relaxationserscheinungen stark zu höheren Temperaturen verschoben. Eine Bestimmung der $\bar{T}_c$ - Werte erfolgt im Paragraph 6.2 durch Gegenüberstellung der Extrapolation von der spontanen Polarisation $P_s = P_s(T)$ und der reziproken Suszeptibilität $1/\chi = 1/\chi(T)$.

Für die Absolutwerte von ε' bei der Frequenz von 1 kHz und Zimmertemperatur kann man vergleichbare Meßwerte bei GLASS (1969) finden. Anders sieht es bei ε'_{max} aus. Soweit sich aus der graphischen Darstellung abschätzen läßt, liegen die Werte bei GLASS um etwa eine Zehnerpotenz höher als die eigenen. Dies läßt sich durch Unterschiede in Elektrodenmaterial und Probendicke kaum erklären. Eine bessere Übereinstimmung bezüglich der ε'_{max} - Werte findet man beim Vergleich mit den Zahlenwerten in MACIOLEK und LIU (1973) und VORONOV et al. (1974).

Die extrem niedrigen dielektrischen Verluste, die von MACIOLEK und LIU mit $\tan\delta = 0{,}003$ bei Zimmertemperatur angegeben sind, fanden jedoch bei den eigenen Proben keine Bestätigung. Die Verlustfaktoren liegen hier etwa eine Zehnerpotenz höher. Die Absolutwerte und auch der Verlauf $\tan\delta = \tan\delta(T)$ bei Frequenz von 1 kHz sind vergleichbar mit Zahlenwerten in der Arbeit von VORONOV et al.

In Abbildung 11 ist die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätszahl ε' bei verschiedenen Frequenzen dargestellt. Die

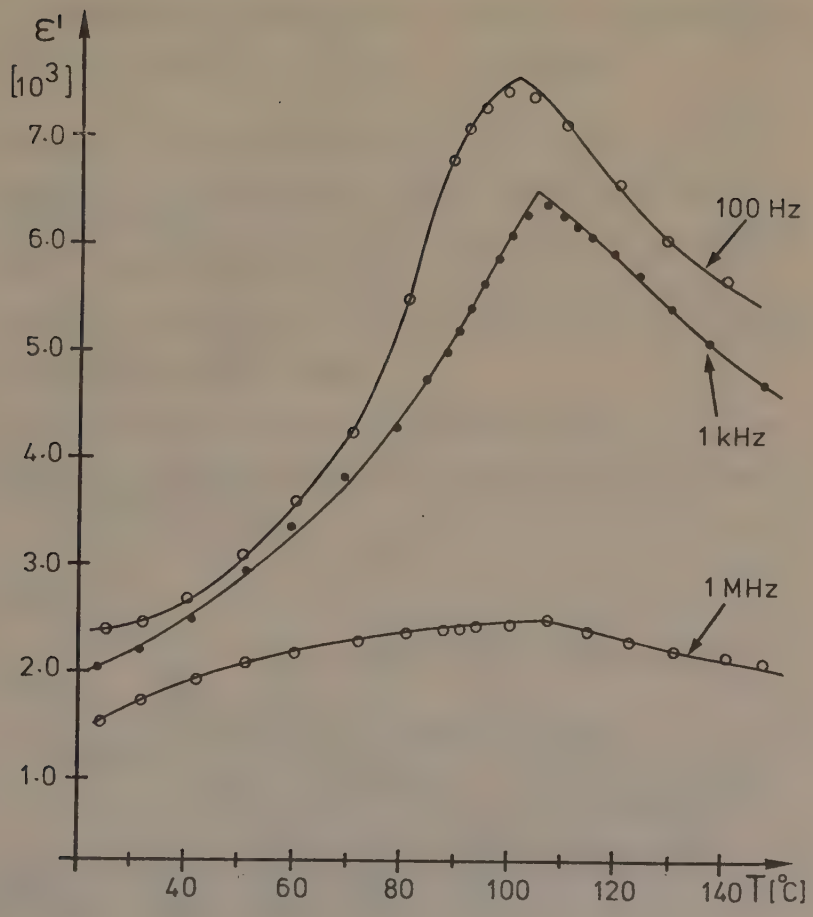


Abb. 11: Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätszahl ε' bei verschiedenen Frequenzen von der Probe S68.

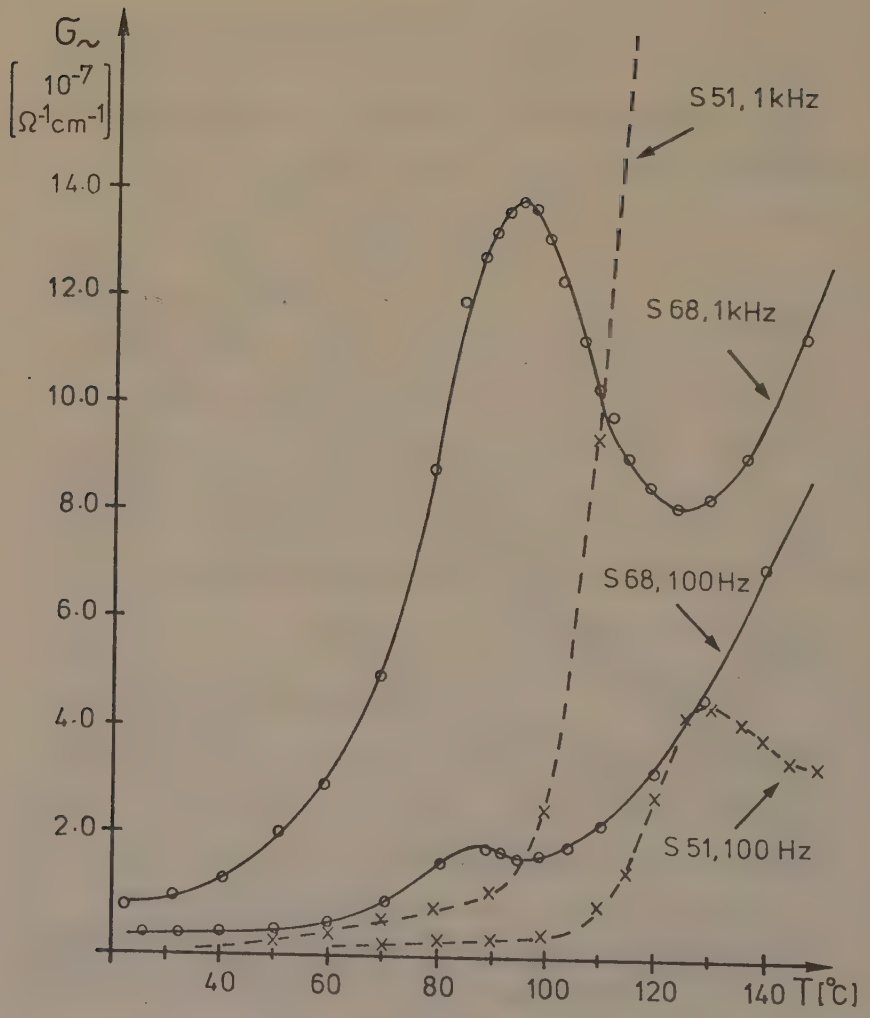


Abb. 12: Leitfähigkeit $\sigma_\sim$ in Abhängigkeit von Temperatur T bei Frequenzen von 100 Hz bzw. 1 kHz.

Verläufe dieser Kurven lassen auf ein Dispersionsverhalten der Strontiumbariumniobate schließen.

Die dielektrischen Gesamtverluste lassen sich auch durch eine effektive Gesamtleitfähigkeit $\sigma_{\sim}$ ausdrücken:

$$\sigma_{\sim} = G \cdot \frac{d}{F} = \varepsilon_0 \omega \varepsilon'' \qquad (6.4)$$

Abbildung 12 zeigt die Leitfähigkeit $\sigma_{\sim}$ in Abhängigkeit von Temperatur T bei Frequenzen von 100 Hz bzw. 1 kHz. Neben der ausgeprägten Frequenzabhängigkeit kann man hier einen sehr starken Anstieg der Leitfähigkeit $\sigma_{\sim}$ mit der Temperatur beobachten. Er zeugt davon, daß die entsprechende Aktivierungsenergie recht niedrig liegt.

Aus diesem Grunde wurde auch die Gleichstromleitfähigkeit σ_{-} gemessen. Das Dielektrikum als ein Eigenhalbleiter gehorcht dem Halbleitergesetz

$$\sigma_{-} = \sigma_{\infty} e^{-\frac{W}{kT}} \qquad (6.5)$$

hierbei

σ_{∞} - Leitfähigkeit bei unendlich hoher Temperatur

W - Aktivierungsenergie [eV]

k = $1{,}38054 \cdot 10^{-23}$ J $^{o}K^{-1}$ - Boltzmann-Konstante

T - Temperatur [^{o}K]

Die Gl. (6.5) läßt sich umformen zu

$$\ln \sigma_{-} = -\frac{W}{k} \cdot \frac{1}{T} + \text{const.} \qquad (6.6)$$

Aus der graphischen Darstellung des $\ln \sigma_{-}$ gegenüber $\frac{1}{T}$ kann man die Aktivierungsenergie W bestimmen.

Die Leitfähigkeit σ_- bzw. der Isolationswiderstand wurde nach der Voltmeter - Amperemeter - Methode gemessen. Die dabei verwendete Meßanordnung nach KEITHLEY (1972) ist in Abbildung 13 wiedergegeben. Der Versuchsablauf wurde nach den VDE - Vorschriften (1968) gestaltet: Meßspannung 100 V; Der Isolationsstrom wurde 60 $\pm$ 3 sec nach Anlegen an die Meßspannungsquelle abgelesen. Die gewonnenen Meßwerte sind in Tabelle A9 im Anhang angegeben und die Abb. 14 zeigt den Verlauf von $\ln \sigma_- = \ln \sigma_-(1/T)$.

Nach der Gl. (6.6) ergibt sich die Aktivierungsenergie W im ferroelektrischen Bereich bei der Zusammensetzung $Sr_{.68}Ba_{.30}Nb_2O_6$(S68) bzw. $Sr_{.51}Ba_{.47}Nb_2O_6$(S51) zu 0,89 bzw. 0,83 eV. In dem paraelektrischen Bereich der Einkristalle S68 bzw. S51 beträgt die Aktivierungsenergie 0,38 eV bzw. $\lesssim$0,38 eV. Bei dem zuletzt angegebenen Wert handelt es sich um eine Abschätzung, da in diesem Temperaturbereich nur 3 Meßwerte vorlagen.

In der Literatur wurde nur ein einzelner Zahlenwert der Aktivierungsenergie gefunden. VORONOV et al. (1974a) geben die Aktivierungsenergie von $Sr_{.75}Ba_{.25}Nb_2O_6$ mit 1,5 eV an. Diese Angabe ist aber ohne explizite Meßbedingungen, so daß ein direkter Vergleich sich nicht bietet.

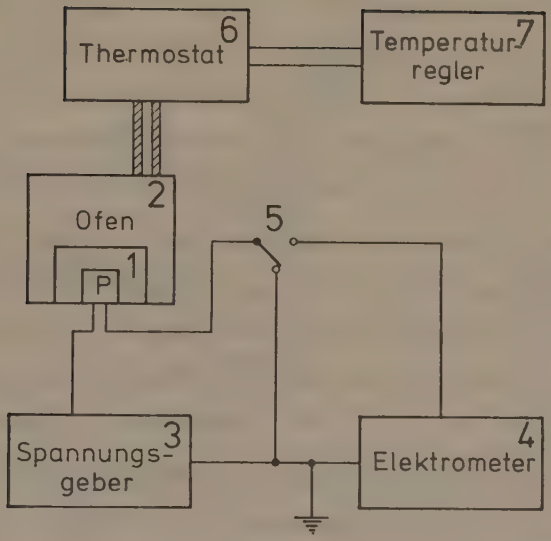


Abb. 13: Blockschaltbild der Gleichstromleitfähigkeit-Meßanordnung.

1 - Meßzelle mit Probe P = Meßkondensator
2 - indirekt beheizter Ofen
3 - Spannungsgeber : Hewlett-Packard/Harrison 6296 A DC (2mal hintereinandergeschaltet)
4 - Elektrometer : Keithley Solid State, Model 602
5 - Schalter
6 - Thermostat : Haake F 4291
7 - Zweipunkt-Temperaturregler : Haake TP 32

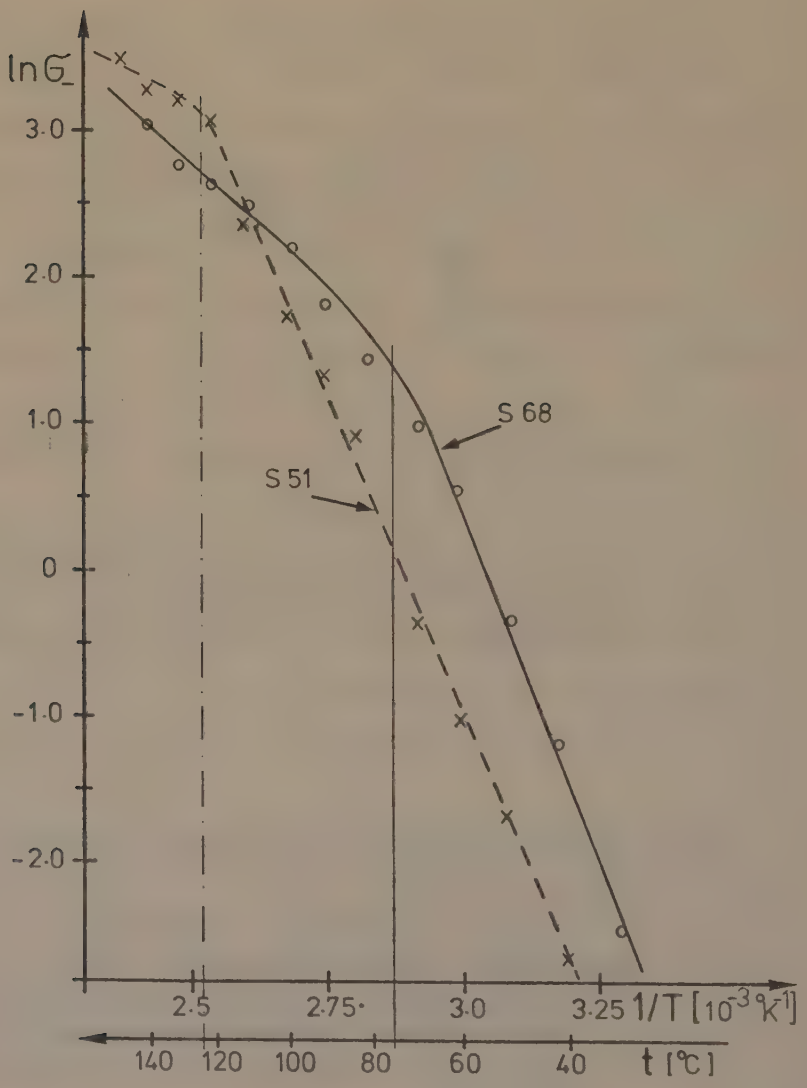


Abb. 14: Temperaturabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit. Meßgenauigkeit von σ: $\pm$ 4 %.

6.2 Hysteresis, Spontane Polarisation

Die Hystereseschleife als Funktion der Temperatur wurde mit Hilfe des Prinzipschaltbildes nach SAWYER und TOWER (1930) aufgenommen. Die Meßanordnung ist identisch mit der in Abb. 9, man muß sich lediglich die Komponenten 3, 4, 5 durch die Sawyer-Tower-Schaltung mit einem Oszillographen (in unserem Falle Hameg HM 207) ersetzt vorstellen.

Gemessen wurde bei einer Wechselspannung mit der Frequenz von 50 Hz. Die Proben $Sr_{.68}Ba_{.30}Nb_2O_6$ (S68) bzw. $Sr_{.51}Ba_{.47}Nb_2O_6$ (S51) hatten eine Dicke von 0,515 bzw. 0,65 mm. Die Anordnung der Meßzelle, das Elektrodenmaterial bzw. Klebemittel entsprachen denen im Paragraphen 6.1.

Bei der Probe S68 zeigte sich die Hystereseschleife bei einer Feldstärke von 9220 V/cm gesättigt. Die Sättigung bei der Probe S51 wurde durch eine Feldstärke von 9340 V/cm erreicht. In Abbildung 15 ist der Verlauf der spontanen Polarisation in Abhängigkeit von Temperatur dargestellt. Die entsprechenden Zahlenwerte sind in Tabelle A10 im Anhang wiedergegeben. Es handelt sich dabei um einen Phasenübergang 2. Ordnung, was auch durch DTA (Differentialthermoanalyse)-Aufnahmen bestätigt wurde.

Wie es bereits im Paragraphen 6.1 beschrieben wurde, besitzen die Strontiumbariumniobate keinen diskreten Curiepunkt, die Phasenumwandlung findet in einem breiteren Curiebereich statt. Der Mittelwert dieses Bereiches $\bar{T}_c$ läßt sich nun an-

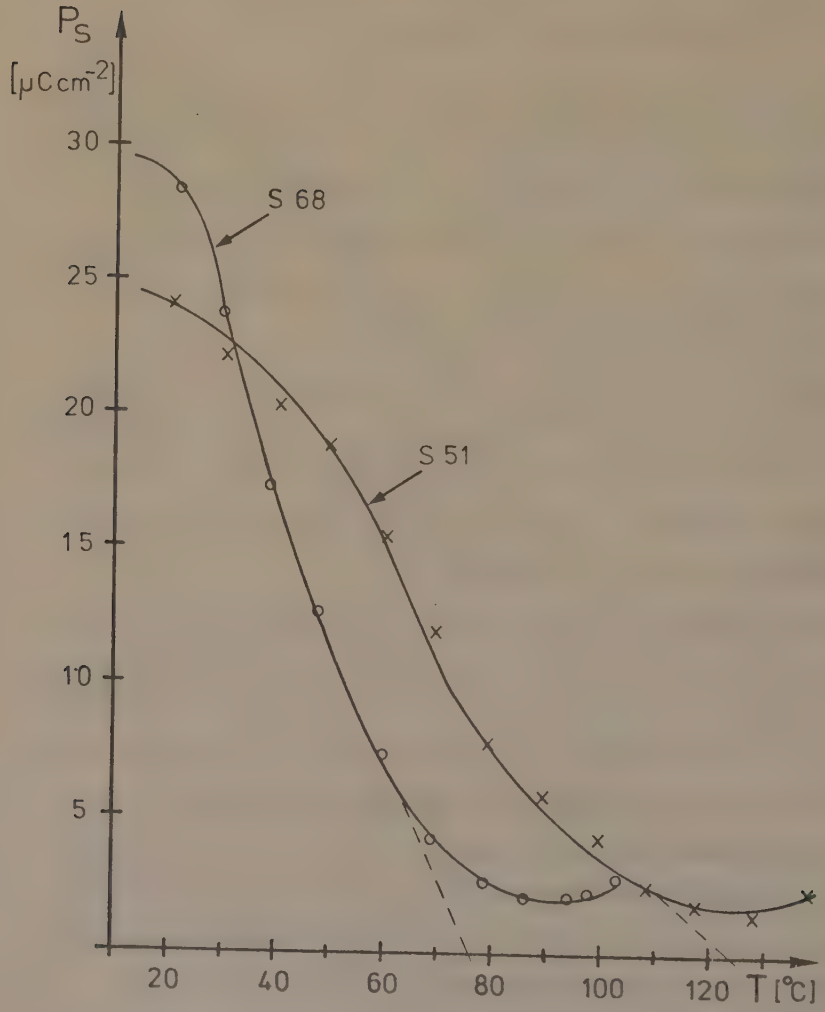


Abb. 15: Spontane Polarisation P_s als Funktion von Temperatur T.
Meßgenauigkeit von P_s : ± 5 %.

hand des Verlaufs der spontanen Polarisation $P_s = P_s(T)$ bzw. der reziproken Suszeptibilität $1/\chi = 1/\chi\ (T)$ feststellen. Da die beiden dielektrischen Größen durch zwei unabhängige Meßverfahren bestimmt waren, kann man die $\bar{T}_c$ - Werte als zuverlässig und ohne systematischen Meßfehler ansehen.

Abbildung 16 zeigt die Temperaturabhängigkeit der reziproken Suszeptibilität $1/\chi$ und der spontanen Polarisation P_s von der Probe S68. In Abbildung 17 sind diese Funktionen von der Probe S51 dargestellt.

Eine entsprechende Extrapolation dieser Funktionen führt im Falle der Einkristallzusammensetzung $Sr_{.68}Ba_{.30}Nb_2O_6$ zu einem $\bar{T}_c$ - Wert von 76°C. Bei der Zusammensetzung von $Sr_{.51}Ba_{.47}Nb_2O_6$ liegt der $\bar{T}_c$ - Wert bei 124°C.

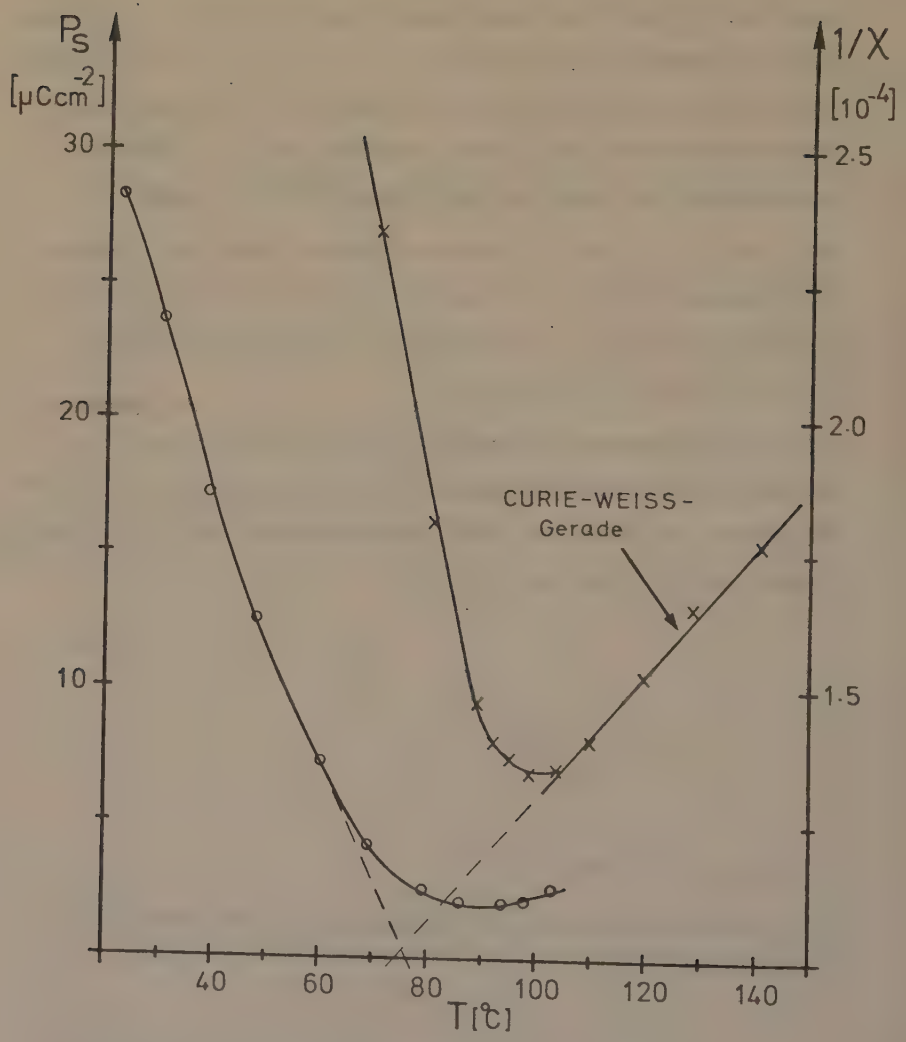


Abb. 16: Temperaturabhängigkeit der reziproken Suszeptibilität $1/\chi$ (bei 100 Hz) und der spontanen Polarisation P_s (bei 50 Hz) von der Probe S68.

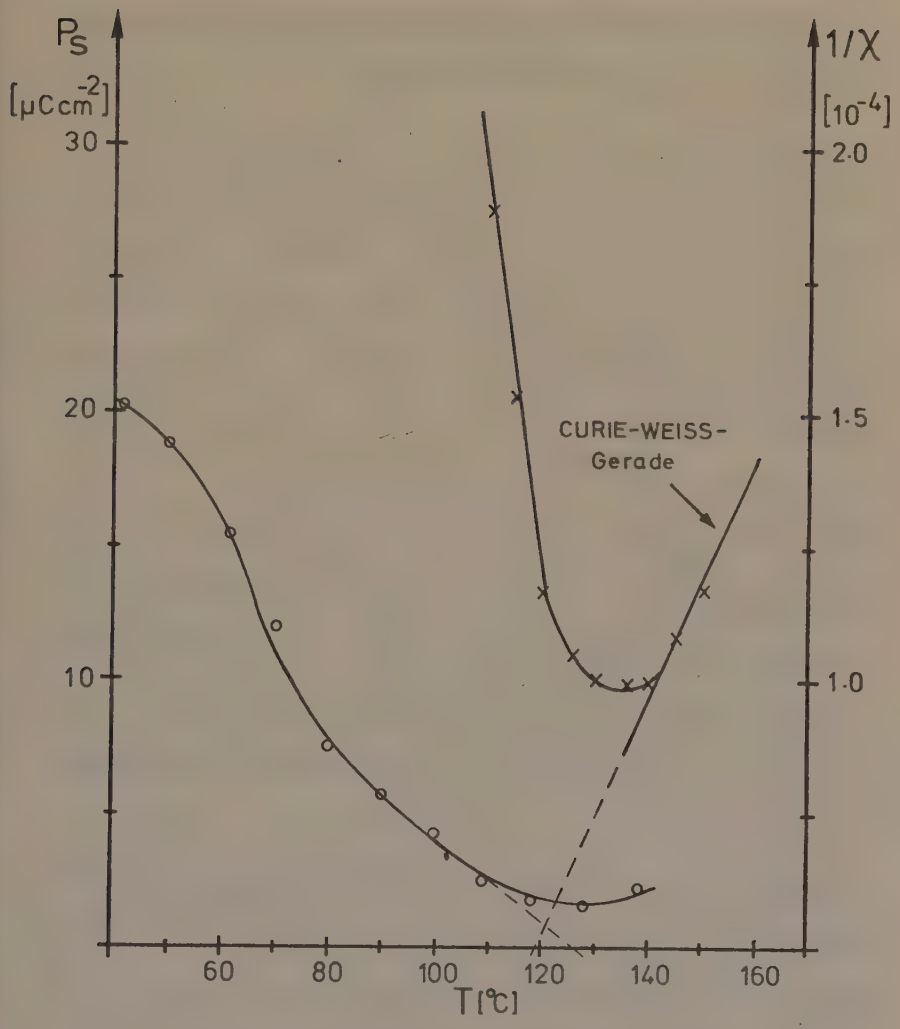


Abb. 17: Temperaturabhängigkeit der reziproken Suszeptibilität $1/\chi$ (bei 100 Hz) und der spontanen Polarisation P_s (bei 50 Hz) von der Probe S51.

7. Spezielle Phänomenologie der Ferroelektrizität von Kristallen des Sauerstoffoktaedertyps

Dieses Kapitel kann man sich in zwei Teile aufgeteilt denken. Der erste Teil bietet vorwiegend einen schematischen Überblick für den Leser, der in die Problematik der Ferroelektrizität bei Strontiumbariumniobaten (SBN) bzw. Ferroelektrika des Sauerstoffoktaedertyps tiefer einsteigen möchte. Den zweiten Teil bildet eine Analyse der empirischen Modelltheorie einiger Verschiebungsferroelektrika. Die Theorie wurde von ABRAHAMS et al. (1968) erarbeitet.

Die allgemeine Phänomenologie der Ferroelektrizität und benachbarter Erscheinungen findet man in FELDTKELLER (1973) sehr gut beschrieben. In seiner Zweibandmonographie werden grundlegende Modellvorstellungen, Klassifikation und Begriffsdefinitionen der Dielektrika präzis und prägnant dargestellt. Eine Zusammenfassung der Grundlagen der ferroelektrischen Erscheinungen ist auch in der Arbeit von LAUBE (1972) zu finden. In jener Arbeit sind sowohl die Grundzüge der Theorie als auch einige ferroelektrische Meßverfahren ausführlich und anschaulich behandelt worden.

Einen Überblick über dielektrische Materialien bieten uns die heute schon auf diesem Gebiet zu Standardwerken zählenden Arbeiten von JONA und SHIRANE (1962) und MARTIN (1964). In den beiden Monographien erfolgt die Gliederung der Dielektrika nach physikalisch elektrischen, chemischen, kristallo-

graphischen und anwendungstechnischen Gesichtspunkten.

Seit dem Jahre 1960 nahmen die Neuentdeckungen ferroelektrischer Stoffe ständig zu. Darunter fallen auch die Einkristalle mit der Wolfram-Bronze-Struktur (z.B. Strontiumbarium-, Kaliumlithium-, Bariumnatriumniobate), an deren Untersuchungen und elektrooptischen Anwendungsmöglichkeiten seit 1967 intensiv gearbeitet wird. Nach eigenem Wissen gibt es zum heutigen Zeitpunkt etwa 22 Veröffentlichungen, die sich vorwiegend mit den Problemen, vor allem Züchtungsfragen, der SBN auseinandergesetzt haben.

Eine Übersicht über physikalische Eigenschaften von einigen interessanten Ferroelektrika, wie z.B. KDP (KH_2PO_4), TGS ($(CH_2NH_2COOH)_3H_2SO_4$), $LiNbO_3$, $LiTaO_3$ und $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$, geben SPENCER et al. (1967) und REZ (1969). Aus den Übersichtsarbeiten ist ersichtlich, daß sich die laufenden Untersuchungen vor allem mit Bestimmung der Dielektrizitätszahl, Curietemperatur, spontanen Polarisation, Struktur, die auch den experimentellen Kern dieser Arbeit bilden, beschäftigen. Weiterhin werden von verschiedenen Autoren besonders zwei Effekte (elektrooptischer und pyroelektrischer Effekt), die unmittelbar für technische Anwendungen dieser Ferroelektrika nutzbar sind, untersucht. In der vorliegenden Arbeit werden hierzu lediglich entsprechende Literaturhinweise gebracht, da eigene Untersuchungen nicht unternommen worden sind.

Der elektrooptische Effekt (Pockels- und Kerreffekt) bedeutet eine Änderung der Brechungsindizes mit der am Kristall angelegten elektrischen Feldstärke. Dies wird in Lichtmodulatoren zum Nutzen gemacht. Ein Lichtstrahl (z.B. Laserstrahl) läßt sich dann ein- und ausschalten, phasen- und amplitudenmodulieren. Eine Einleitung in die Theorie des elektrooptischen Effekts und der Lichtmodulatoren bietet die Arbeit von KAMINOW und TURNER (1966). Untersuchungen der elektrooptischen Koeffizienten an SBN-Einkristallen sind von LENZO et al. (1967) durchgeführt worden.

Der pyroelektrische Effekt bedeutet Änderung der elektrischen Polarisation bei einer Temperaturänderung. Dies wird zur Umwandlung der Lichtstrahlung in eine Signalspannung in Strahlungsdetektoren ausgenutzt. Eine kurze, zusammenfassende Darbietung über pyroelektrische Strahlungsdetektoren findet man bei SIEBERT (1972). Die Eignung von SBN-Materialien für diese Zwecke wurde z.B. von MACIOLEK und LIU (1973) untersucht.

Systematik, Umwandlungsart und Theorie der Ferroelektrika.

Unter den ferroelektrischen Stoffen dominieren zwei Gruppen: die Ferroelektrika mit Wasserstoffbrückenbindung (typische Vertreter: KDP, TGS) und die Ferroelektrika des Sauerstoffoktaedertyps. Die Sauerstoffoktaederferroelektrika lassen sich nach SMOLENSKIJ und KRAJNIK (1972) einteilen in:

1. Perowskittyp mit der Formel ABO_3; z.B. $BaTiO_3$, $PbTiO_3$.

2. Kalium-Wolfram-Bronze Typ mit der Formel AB_2O_6; z.B. $PbTa_2O_6$, $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$.

3. Ferroelektrika mit Schichtstruktur und den Formeln $ABi_2B_2O_9$, $A_2Bi_2B_3O_{12}$, $A_3Bi_2B_4O_{15}$. Man beobachtet abwechselnd perowskitähnliche Schichten von Sauerstoffoktaedern und Schichten aus Bi_2O_2; z,B. $PbBi_2Nb_2O_9$, $Bi_4Ti_3O_{12}$.

4. Pyrochlortyp mit der Formel $A_2B_2O_7$; z.B. $Cd_2Nb_2O_7$.

5. Pseudoilmenittyp mit der Formel ABO_3; z.B. $LiNbO_3$, $LiTaO_3$.

BUERGER (1951) definierte für Kristallumwandlungen vom strukturellen Standpunkt aus 4 Umwandlungsarten. Für die paraelektrisch-ferroelektrische Umwandlung (nichtpolarer - polarer Zustand, Zustand höherer Symmetrie - Zustand niedrigerer Symmetrie) sind zwei Umwandlungsarten beobachtet worden: die displazive und die Ordnung - Unordnung - Umwandlung.

Nach Ansicht von MEGAW (1957) muß in der BUERGER'schen Definition der displaziven Umwandlung im Falle der Ferroelektrika besonders die Tatsache betont werden, daß es sich um sehr kleine Verschiebungen der Ionen relativ zur Ausgangsstruktur handelt. Frau MEGAW schlägt eine eigene Definition, und zwar die der "pseudosymmetrischen Struktur", vor. Eine pseudosymmetrische Struktur ist von einer Struktur höherer Symmetrie durch sehr kleine Ionenverschiebungen abgeleitet. Die Ionenverschiebungen betreffen ausschließlich die Ionen, die sich im Zustand höherer Symmetrie auf speziellen Punktlagen befinden.

Obwohl der Begriff der pseudosymmetrischen Struktur in späteren Arbeiten nicht zitiert wird (zu Unrecht), bildet er die Grundlage der heute allgemein verbreiteten Definitionen der paraelektrisch-ferroelektrischen Umwandlung (s. z.B. SMOLENSKIJ und KRAJNIK (1972). Die displazive Umwandlung wird definiert als Verschiebung von Ionen aus ihrer nichtpolaren Gleichgewichtslage heraus, um die sie oberhalb der Curietemperatur T_c schwingen; Es entstehen induzierte Dipole. Als ein typisches Beispiel für Umwandlung dieser Art gilt $BaTiO_3$. Bei der Ordnung - Unordnung - Umwandlung handelt es sich um Ferroelektrika mit permanenten Dipolen, die oberhalb T_c statistisch auf mehrere Orientierungen verteilt sind (Unordnung) und unterhalb T_c eine Ordnung annehmen. In struktureller Hinsicht entspricht es einem Kristall, in dem Ionen im paraelektrischen Zustand auf mehrere Gleichgewichtslagen verteilt sind und im ferroelektrischen Zustand eine von ihren Lagen ganz bzw. zum Teil bevorzugen. Als Beispiel gilt KDP.

Es gibt eine ganze Reihe von Theorien der Ferroelektrika. Als Prüfsteine werden vorwiegend $BaTiO_3$, KDP, Seignettesalz gewählt. Der Versuch einer systematischen Einordnung der 14 Theorien wird bei MARTIN (1964) unternommen. Eine allgemeingeltende, mikroskopische Theorie für Ferroelektrika gibt es jedoch heute noch nicht.

Wir werden uns kurz mit der Strukturtheorie des $BaTiO_3$ von MEGAW befassen, da diese Theorie gewisse qualitative Vorstel-

lungen vermittelt. Die Theorie, besser gesagt theoretische Hypothese, ist auf 3 Postulaten aufgebaut. Das erste Postulat besagt, daß der ferroelektrische Zustand in Oxiden mit der ex-zentrischen Lage eines höherwertigen Kations (Ti-Ion) im Sauerstoffoktaeder verbunden ist, wobei das zentrale Kation einen maßgeblich kovalenten Charakter hat. Das zweite Postulat besagt, daß die ex-zentrische Formation von den Bindungsbedingungen des Kations abhängt und vielleicht durch das für dieses verfügbare Volumen in der Zelle und den Polarisierungsgrad der Sauerstoffatome durch andere Kationen beeinflußt wird. Das dritte Postulat besagt, daß als Ursache für eine paraelektrisch-ferroelektrische Umwandlung die Tendenz kovalenter Bindung, bestimmte Bindungswinkel zu begünstigen, angesehen wird.

Im Falle des $BaTiO_3$ bewertet MEGAW die Bindungsnahfeldkräfte als so stark, daß sie annimmt, daß es zu keiner tatsächlichen Verschiebung des Ti-Ions kommt, sondern lediglich nur zu einer Asymmetrie der Ti-O-Bindungen, die im ferroelektrischen Zustand einen stärkeren kovalenten Charakter haben. In späteren Arbeiten wurde jedoch die Verschiebung des Ti-Ions relativ zum Sauerstoffoktaedergerüst nachgewiesen (s. Tab. 17).

ABRAHAMS et al. (1968) haben sich auf die Verschiebungen der Kationen relativ zum Sauerstoffoktaedergerüst konzentriert und eine empirische Modelltheorie für eine Gruppe der Verschiebungsferroelektrika ausgearbeitet. Unter dem Begriff

TABLE I. Properties of some displacive ferroelectrics.[a]

No.	Compound	T_c (°K)	Space group transformation	Point symmetry[b]	Origin shift (Å)	Homo-polar atom	Atomic displacement (Å)	Measured spontaneous polarization (μC cm^{-2})
1	$NaNbO_3$	73±10	monoclinic→$Pbma$[a]			Nb	[0.060]	11.7±5[d]
2	SbSI	296±2	$Pna2_1$→$Pnam$	m	0.041	Sb	0.144±0.040[e]	25±3[f]
3	$Ba_{6/4}Sr_{13/4}Nb_{10}O_{30}$	348±15	$P4bm$→$P\bar{4}b2$	222	0.013	Nb	0.106±0.022[g]	
4	$Pb_{16}Fe_8Nb_8O_{36}$	388±15	$R3m$→$R\bar{3}m$	$\bar{3}m$	0.118	Nb	0.091±0.100[h]	
5	$BaTiO_3$	399±5	$P4mm$→$Pm3m$	$m3m$	0.075	Ti	0.132±0.009[i]	25±1[j]
6	$Ba_4Ti_2Nb_8O_{30}$	505±15	$P4bm$→$P\bar{4}b2$	222	0.052	Ti, Nb	0.174±0.100[k]	
7	$KNbO_3$	708±5	$Bmm2$→$Pm3m$	$m3m$	0.160	Nb	0.160±0.014[l]	30±3[m]
8	$PbTiO_3$	763±15	$P4mm$→$Pm3m$	$m3m$	0.465	Ti	0.299±0.040[n]	
9	$LiTaO_3$	891±5	$R3c$→$R\bar{3}c$	$\bar{3}$	0.197	Ta	0.197±0.008[o]	50±2[p]
10	$Bi_4Ti_3O_{12}$	949±5	$Fmm2$→$Fmmm$	mm		Ti	[0.215]	50±10[q]
11	$LiNbO_3$	1468±15	$R3c$→$R\bar{3}c$	$\bar{3}$	0.269	Nb	0.269±0.006[r]	71±2[p]
12	$Ba_{10}Cu_5W_5O_{30}$	1473±15	$P4mm$→$Pm3m$	$m3m$	0.431	W	0.328±0.100[h]	

[a] Error values are assumed if not given in the primary references. Magnitudes in square brackets are derived values.

[b] Paraelectric or antipolar point symmetry of homopolar atom.

[c] H. D. Megaw and M. Wells, Acta Cryst. 11, 858 (1958); this transformation is under further study [(H. D. Megaw, private communication); see also Ref. 1].

[d] L. E. Cross and B. J. Nicholson, Phil. Mag. 46, 453 (1955).

[e] Y. Oka, A. Kikuchi, T. Mori, and E. Sawaguchi, J. Phys. Soc. Japan 21, 405 (1966).

[f] T. Takama and T. Mitsui, J. Phys. Soc. Japan 23, 331 (1967).

[g] P. B. Jamieson, S. C. Abrahams, and J. L. Bernstein, J. Chem. Phys. 48, 5048 (1968).

[h] G. L. Platonov, Yu. Ya. Tomashpolskii, Yu. N. Venevtsev, and G. S. Zhdanov, Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz. 31, 1090 (1967).

[i] B. C. Frazer (private communication).

[j] W. J. Merz, Phys. Rev. 91, 513 (1953).

[k] P. B. Jamieson and S. C. Abrahams, Acta Cryst. 24B, 222 (1968).

[l] L. Katz and H. D. Megaw, Acta Cryst. 22, 639 (1967).

[m] S. Triebwasser, Phys. Rev. 101, 993 (1956).

[n] G. Shirane, R. Pepinsky, and B. C. Frazer, Acta Cryst. 9, 131 (1956).

[o] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, J. Phys. Chem. Solids 28, 1685 (1967); S. C. Abrahams, W. C. Hamilton, and A. Sequeira, *ibid.* 28, 1693 (1967).

[p] S. H. Wemple, M. DiDomenico, and I. Camlibel, Appl. Phys. Letters 12, 209 (1968).

[q] S. E. Cummins and L. E. Cross (to be published).

[r] References 5 and 6.

Tab. 17: Eigenschaften einiger Verschiebungsferroelektrika nach ABRAHAMS et al. (1968).

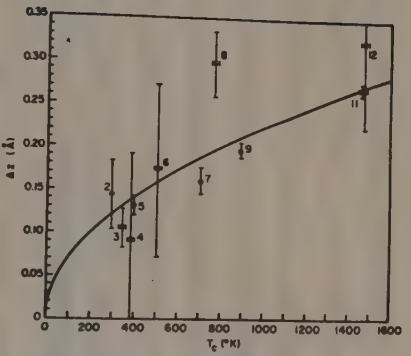


FIG. 1. The solid line represents the equation $T_C = 2.00 \times 10^4 (\Delta z)^2$ °K, and the numbered points are the Δz and T_C values for ten of the materials in Table I. The low Δz values for compounds 3, 4, and 5 may be related to the large T/T_C ratio at which the measurements were made. No experimental point significantly differs from the solid line. It may be noted that $\Delta z = 0.08$ Å for phosphorus in potassium dihydrogen phosphate [G. E. Bacon and R. S. Pease, Proc. Roy. Soc. (London) A230, 359 (1955)], for which $T_C = 123$°K, fits this equation very well.

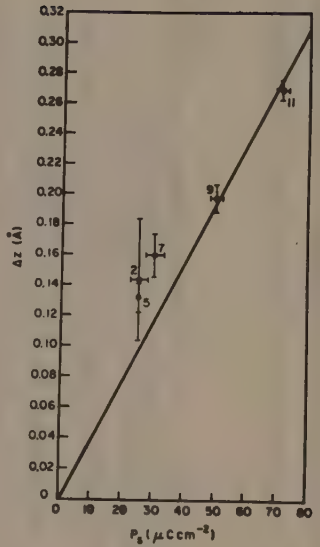


FIG. 2. The solid line represents the equation $P_s = 258 \Delta z$ μC cm^{-2}, and the numbered points are P_s and Δz values from Table I. P_s for compounds 5 and 7 are probably low since an additional low-temperature phase prevents measurement at $T \ll T_C$.

Abb. 18: Verlauf von $T_C = f(\Delta z)$ bzw. $P_s = f(\Delta z)$ einiger Verschiebungsferroelektrika nach ABRAHAMS et al. (s. Tab.17).

der Verschiebungsferroelektrika sind solche zu verstehen, bei denen sich die Struktur der polaren Phase von der nichtpolaren Hochtemperaturphase durch Verschiebung der Atomlagen ableitet. Ob es sich um eine displazive oder Ordnung - Unordnung - Umwandlung handelt, wird hier nicht unterschieden.

Die Autoren definieren Δz als eine Verschiebung des Kations, die in Richtung der polaren Achse bei Temperaturen $T \ll T_c$ resultiert. Dabei haben sie jeweils nur das in einer Verbindung höchstwertige Kation in Betracht gezogen. Die Werte der Verschiebung Δz, Curietemperatur T_c und spontanen Polarisation P_s von 12 ausgewählten Verbindungen sind in Tab. 17 wiedergegeben.

ABRAHAMS et al. schlagen folgende physikalische Interpretation vor: Bei der Curietemperatur T_c ist die Amplitude der Wärmeschwingungen des Kations gleich der Größe von Δz. Die resultierende Verschiebung ist also gleich Null. Unterhalb von T_c nimmt die Amplitude der Wärmeschwingungen rapide ab und die Verschiebung des Kations wächst ihrem asymptotischen Wert Δz entgegen. Bei einer Temperatur $T \ll T_c$ wird dann die aufgewendete Verschiebungsenergie gleich der Wärmeenergie bei T_c.

Für 10 bzw. 5 der in Tab. 17 aufgeführten Verbindungen haben sie für $T_c = f(\Delta z)$ bzw. $P_s = f(\Delta z)$ die folgenden empirischen Beziehungen gefunden:

$$T_c = (2{,}00 \pm 0{,}09) \cdot 10^4 \cdot (\Delta z)^2 \quad [^\circ K] \qquad (7.1)$$

bzw.

$$P_s = (258 \pm 9) \cdot \Delta z \quad [\mu C cm^{-2}] \qquad (7.2)$$

Die Gl. (7.1) schreiben sie dann in der Form von:

$$T_c = \frac{K}{2k} \cdot (\Delta z)^2 \qquad (7.3)$$

hierbei

K - Kraftkonstante zwischen dem Kation und dem Sauerstoffoktaedergerüst, die entlang der polaren Achse gerichtet ist.

$K = (5{,}52 \pm 0{,}25) \cdot 10^4$ dyn cm^{-1}

k - Boltzmann-Konstante

Δz - Verschiebung in Å.

Für die Beziehung $P_s = f(\Delta z)$ (Gl. 7.2) wird keine Verallgemeinerung vorgenommen.

$LiNbO_3$ wird als illustratives Beispiel beschrieben, welches die Gl. (7.1) bzw. (7.2) am besten erfüllt. Die graphische Darstellung der Ergebnisse ist in Abb. 18 wiedergegeben.

Für drei Verbindungen, darunter auch die Verbindung $Sr_{3.25} \cdot Ba_{1.25}Nb_{10}O_{30} = Sr_{.75}Ba_{.25}Nb_2O_6$, ist die Übereinstimmung mit dem Verlauf von $T_c = f(\Delta z)$ nicht besonders gut. Die Autoren begründen dies damit, daß es sich um Messungen handelt, bei denen das Verhältnis T/T_c zu groß war, d.h. die Bedingung $T \ll T_c$ nicht erfüllt wurde (s. Originaltext in Abb. 18).

Die empirische Modelltheorie hat für eine Gruppe von ferroelektrischen Materialien, insbesondere für $LiNbO_3$, ihre Gültigkeit.

8. Diskussion der Zusammenhänge zwischen Struktur und ferroelektrischen Eigenschaften

Es werden im folgenden quantitativ untersucht:

1. Die Korrelation zwischen der Curietemperatur T_c bzw. spontanen Polarisation P_s und der molaren Zusammensetzung $x(Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6)$.
2. Die Korrelation zwischen der T_c bzw. P_s und der atomaren Verschiebung Δz entlang der polaren c-Achse.

Die Verschiebung Δz ist hier definiert als Verschiebung aller Metallatome relativ zu den Sauerstoffschichten. Die Beiträge der Verschiebung sowie die zugehörigen Standardabweichungen wurden als ein gewichteter Mittelwert berechnet, (Gewicht des i-ten Beitrages = Anzahl des i-ten Atoms in der Elementarzelle). Es wurde dabei das Verhältnis der polarisierenden Wirkung der Nb- und der Ba/Sr- bzw. Sr-Kationen berücksichtigt und entsprechend der chemischen Wertigkeit wurden die Beiträge aus der $z \sim 0.5$ - Schicht mit dem Faktor 2/5 multipliziert.

Die gemessenen und berechneten Werte sind in Tabelle 18 zusammengefaßt. Standardabweichungen sind in Klammern hinter den jeweiligen Wert gesetzt. Sie entsprechen den letzten signifikanten Stellen dieser Werte. Beim paraelektrisch-ferroelektrischen Übergang handelt es sich um eine displazive Umwandlung (Raumgruppe P4/mbm⟶P4bm - s. Absatz 5.1).

Abbildung 19 zeigt den Verlauf der Curietemperatur T_c bzw. spontanen Polarisation P_s in Abhängigkeit von der molaren Zusammensetzung x. In erster Näherung läßt sich der Verlauf durch folgende lineare Gleichungen beschreiben:

$$T_c = 270 - 2{,}8 \cdot x \qquad (8.1)$$

$$P_s = 12 + 0{,}24 \cdot x \qquad (8.2)$$

hierbei

$$[T_c] = [^\circ C], \quad [P_s] = [\mu Ccm^{-2}]$$

x - $SrNb_2O_6$ - Gehalt in Mol %.

Die Curietemperatur T_c nimmt also mit steigendem Sr-Gehalt ab. Der Verlauf von der spontanen Polarisation P_s läßt sich folgendermaßen physikalisch interpretieren: Die polarisierende Wirkung der Kationen nimmt innerhalb derselben Reihe des Periodensystems von links nach rechts und in jeder Gruppe mit abnehmender Ordnungszahl zu. Demzufolge verursacht ein steigender Sr-Gehalt die Zunahme des P_s-Wertes.

Aus Abbildung 20 ist die Abhängigkeit der Curietemperatur T_c bzw. spontanen Polarisation P_s von der atomaren Verschiebung Δz ersichtlich. Da in diesem Falle jeweils lediglich nur 3 Meßwerte vorlagen, wurde auf eine mathematische Beschreibung der Kurven verzichtet.

Der Verlauf von $P_s = P_s (\Delta z)$ bietet eine anschauliche und einfache Interpretation. Ausgehend von der Definition der spontanen Polarisation (Dipolmoment/Volumeneinheit) kann man als entgegengesetzte Ladungen die Schwerpunkte der Kationen bzw. Anionen in der Elementarzelle betrachten. Mit ihrem

Tab. 18: $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$. Einige strukturelle und ferroelektrische Eigenschaften.

Zusammensetzung x	Δz Å	T_c °C	P_s μCcm^{-2}
0.75	0.053(2)[a]	62 ± 3[b]	30[c]
0.68	0.035(3)	76 ± 9	28(1)
0.51	0.020(3)	124 ± 4	24(1)
0.50	-	132 ± 3[b]	25(1)[d]
0.25	-	204 ± 3[b]	18[e]

a) berechnet aus den Ortsparametern von JAMIESON et al. (1968)

b) Mittelwert aus Meßwerten von VENTURINI et al. (1968) und DUDNIK et al. (1970)

c) BALLMAN und BROWN (1967)

d) CAMLIBEL (1969)

e) BURNS und SMITH (1968)

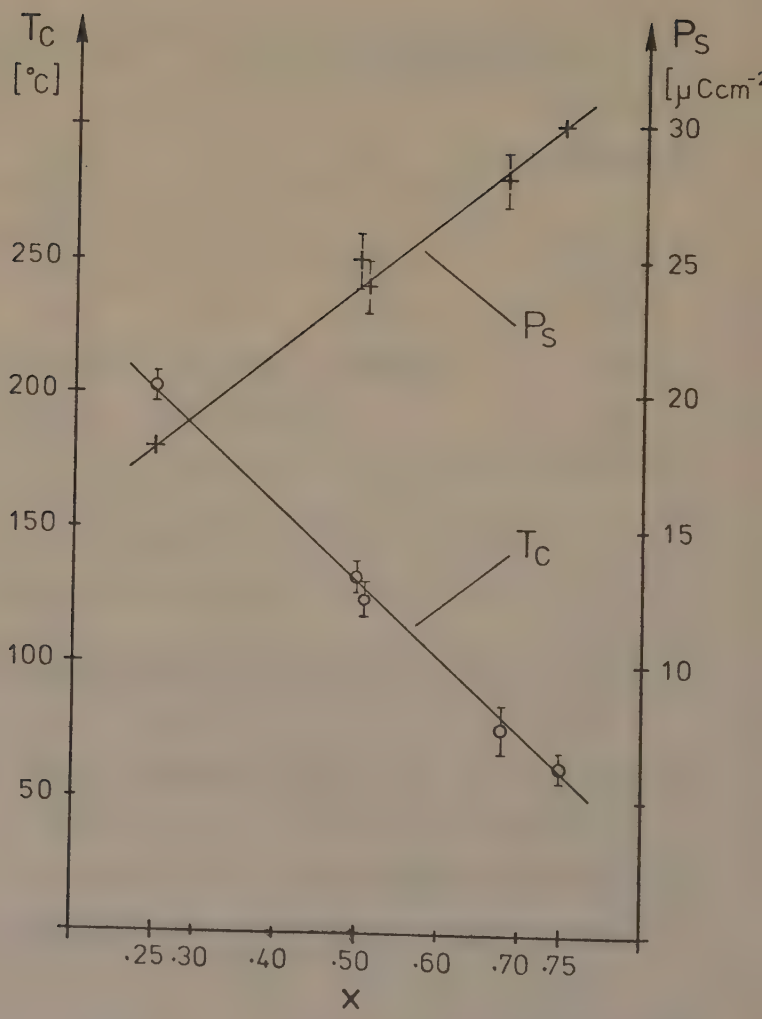


Abb. 19: $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$. Curietemperatur T_c und spontane Polarisation P_s in Abhängigkeit von der molaren Zusammensetzung x.

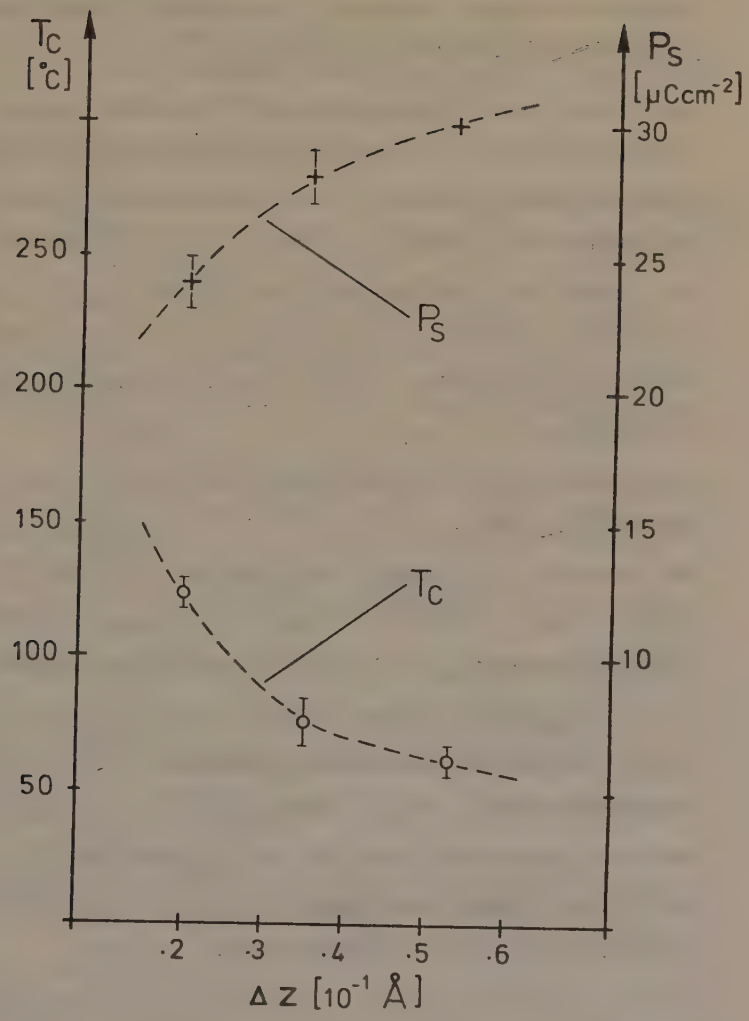


Abb. 20: $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$. Curietemperatur T_c und spontane Polarisation P_s in Abhängigkeit von der atomaren Verschiebung Δz (s. auch Tab. 18).

wachsenden Abstand, also mit zunehmender Verschiebung Δz, muß auch der Betrag von P_s wachsen.

Der Verlauf von $T_c = T_c(\Delta z)$ weist dieselbe Tendenz wie der Verlauf von $T_c = T_c(x)$ aus. Die Verschiebung Δz bzw. molare Zusammensetzung x steigt, die Curietemperatur nimmt ab. Mit abnehmender Curietemperatur wird auch die Umwandlungsenergie (gleich der zugeführten Wärmeenergie kT_c, k - Boltzmannkonstante) kleiner, die notwendig ist, um den Kristall aus dem ferroelektrischen in den paraelektrischen Zustand zu überführen.

Dies entspricht der Vorstellung, daß eine Struktur, welche die größeren Ba-Atome enthält, stabiler ist als eine Struktur, in der die Ba-Atome durch kleinere Sr-Atome (x steigt) ersetzt worden sind. Das bedeutet, daß auch die benötigte Umwandlungsenergie bzw. die Curietemperatur kleiner wird.

Die hier gegebene physikalisch-kristallographische Interpretation des ferroelektrischen Mechanismus bei der Mischkristallreihe $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ ist verschieden von der, die sich nach der empirischen Theorie von ABRAHAMS et al. (1968) ergibt, die im Kap. 7 im Zusammenhang mit Gl. (7.3) für einige Ferroelektrika beschrieben wurde.

9. Literaturverzeichnis

ABRAHAM, K. u. SCHREYER, W. (1973): Elementverteilung in koexistierenden Festkörperphasen. - Westdeutscher Verlag, Opladen, 5-14

ABRAHAMS, S.C. et al. (1968): Phys. Rev. 172, 551-53

BALLMAN, A.A. u. BROWN, H. (1967): J. Cryst. Growth 1, 311-14

BETT, N. u. GLAZER, A.M. (1972): J. Phys. E: Sci. Instrum. 5, 1. 178-82

BROWN, G.E. et al. (1973): Amer. Mineral. 58, 698-704

BRUSSET, H. et al. (1971): Mat. Res. Bull. 6, 5-14

BUERGER, M.J. (1951) in: Phase Transformations in Solids. Herausg. R. Smoluchowski, J.E. Mayer und W.A. Weyl, J. Wiley and Sons, New York

BURNS, G. u. SMITH, A.W. (1968): IEEE J. Quantum Electron. 4, 584-87

BUSING, W.R. et al. (1962): U.S. Oak Ridge Nat. Lab., Rep. ORNL - TM - 305

BUSING, W.R. et al. (1964): U.S. Oak Ridge Nat. Lab., Rep. ORNL - TM - 306

CAMLIBEL, I. (1969): J. Appl. Phys. 40, 1. 690-93

CARRUTHERS, J.R. u. GRASSO, M. (1970): J. Electrochem. Soc. 117, 1.426-30

COPPENS, P. et al. (1965): Acta Cryst. 18, 1.035-38

DUDNIK, O.F. et al. (1970): Sov. Phys. Crystallogr. 15, 330-32

EICKHOFF, K. u. GURS, K. (1969): J. Cryst. Growth 6, 21-25

FELDTKELLER, E. (1973): Dielektrische und magnetische Materialeigenschaften I(1973), II(1974). B.I.-Wissenschaftsverlag, Mannheim

FRANCOMBE, M.H. (1960): Acta Cryst. 13, 131-40

GALASSO, F. et al. (1968): Mat. Res. Bull. 3, 397-407

GLASS, A.M. (1969): J. Appl. Phys. 40, 4.699-713

International Tables for X-ray Crystallography: Vol. I(1969), II(1967), III(1968), IV(1974) The Kynoch Press, Birmingham

JAHNBERG, L. (1963): Acta Chem. Scand. 17, 2.548-59

JAMIESON, P.B. et al. (1968): J. Chem. Phys. 48, 5.048-57

JONA, F. u. SHIRANE, G. (1962): Ferroelectric Crystals. Pergamon Press, London

KAMINOW, I.P. u. TURNER, E.H. (1966): Proc. IEEE 54, 1.374-90

KEITHLEY (1972): Electrometer Measurements, Keithley Instruments, Inc., Cleveland, Ohio, 58 ff.

KUZMINOV, Yu.S. et al. (1969): Inorg. Mat. (Sov.) 5, 1.686-88

LAUBE, B. (1972): Ferroel. Verhalten von Mischkristallen $K((XO_3)_x(NO_3)_{1-x}$ mit X = Cl, Br, J, sowie von $Tl_xK_{1-x}(NO_3)$. Diss., Münster

LENZO, P.V. et al. (1967): Appl. Phys. Lett. 11, 23-24

LUCAS, B.W. (1973): J. Phys. E: Sci. Instrum. 6, 1.097-99

MACIOLEK, R.B. u. LIU, S.T. (1973): J. Electronic Mat. 2, 191-200

MARTIN, H.-J. (1964): Die Ferroelektrika. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G., Leipzig

MEGAW, H.D. (1957): Ferroelectricity in Crystals. Methuen & Co. Ltd., London, 11

O'KANE, D.F. et al. (1968): J. Electrochem. Soc. 115, 1.081-84

REZ, I.S. (1969): Bull. Ac. Sci. USSR (Phys. Ser.) 33, 266-72

ROBINSON, J.M.M. u. FLÖRKE, O.W. (1963): Z.für Kristallogr. 119, 257-63

SAWYER, C.B. u. TOWER, C.H. (1930): Phys. Rev. 35, 269-73

SIEBERT, H.-P. (1972): Elektronik (Heft 6), 217-19

SIEMENS (1966): Meß-Sender Rel 3W 38, Gesamtunterlagen

SIEMENS (1966): Überlagerungsempfänger Rel 3U 420, Gesamtunterlagen

SIEMENS (1970): Scheinwiderstands-Meßbrücke R 277, Techn. Unterlagen

SMOLENSKIJ, G.A. u. KRAJNIK, N.N. (1972): Ferroelektrika und Antiferroelektrika. BSB B,G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 46 ff.

SPENCER, E.G. et al. (1967): Proc. IEEE 55, 2.074-108

STEPHENSON, N.C. (1965): Acta Cryst. 18, 496-501

VDE - Vorschriften (1968): Nr. 0560, Teil 1, VDE - Verlag Berlin, 21-22

VENTURINI, E.L. et al. (1968): J. Appl. Phys. 39, 343-44

VORONOV, V.V. et al. (1974): Sov. Phys. Solid State 15, 1.463-64

VORONOV, V.V. et al. (1974a): Sov. Phys. Crystallogr. 19, 247-48

WHISTON, C.D. u. SMITH, A.J. (1967): Acta Cryst. 23, 82-84

WILKE, K.-Th. (1973): Kristallzüchtung. VEB Deutscher Verlag Berlin, 578 ff., 867

10. Anhang

Abb. A1: Gesamtaufnahme der Heizeinrichtung auf dem AED Hilger & Watts, Y290/FA128

Abb. A2: Detailaufnahme des Heizaufsatzes auf der Präzessionskamera Enraf-Nonius, Type Y 925

Abb. A3: Blockschema der Regelschaltung für die Heizeinrichtung

Tab. A1: $Sr_{.51}Ba_{.47}Nb_2O_6$ - Ferroel. Phase; F_O-F_C Tabelle

Tab. A2: $Sr_{.51}Ba_{.47}Nb_2O_6$ - Parael. Phase; F_O-F_C Tabelle

Tab. A3: $Sr_{.68}Ba_{.30}Nb_2O_6$ - Ferroel. Phase; F_O-F_C Tabelle

Tab. A4: $Sr_{.68}Ba_{.30}Nb_2O_6$ - Parael. Phase; F_O-F_C Tabelle

Tab. A5: Diel. Größen in Abhängigkeit von T bei 100 Hz von S 68

Tab. A6: Diel. Größen in Abhängigkeit von T bei 100 Hz von S 51

Tab. A7: Diel. Größen in Abhängigkeit von T bei 1 kHz von S 68

Tab. A8: Diel. Größen in Abhängigkeit von T bei 1 kHz von S 51

Tab. A9: Gleichstromleitfähigkeit in Abhängigkeit von T bei S 68 resp. S 51

Tab. A10: Spontane Polarisation in Abhängigkeit von T bei S 68 resp. S 51

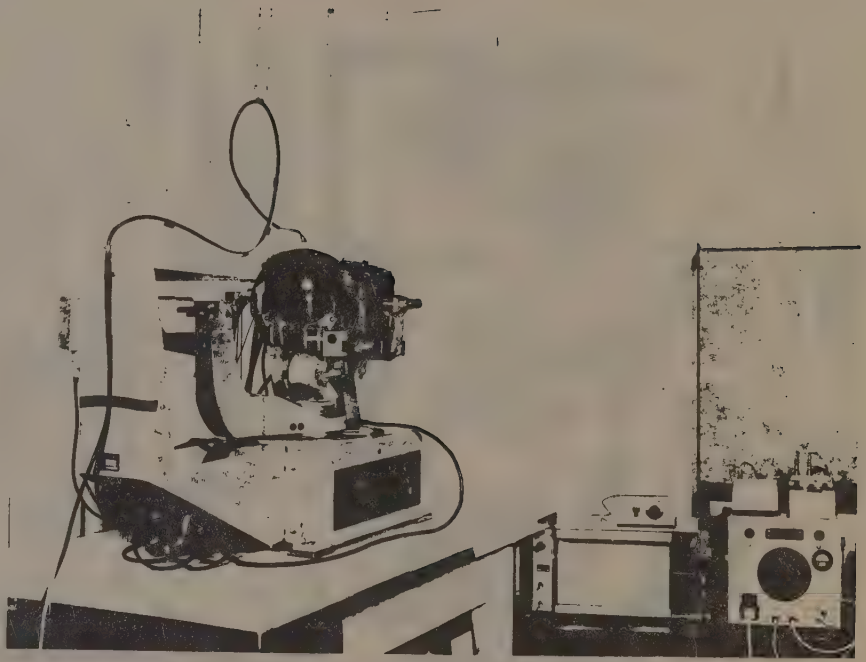


Abb. A1: Gesamtaufnahme der Heizeinrichtung auf dem AED Hilger & Watts, Y290/FA128

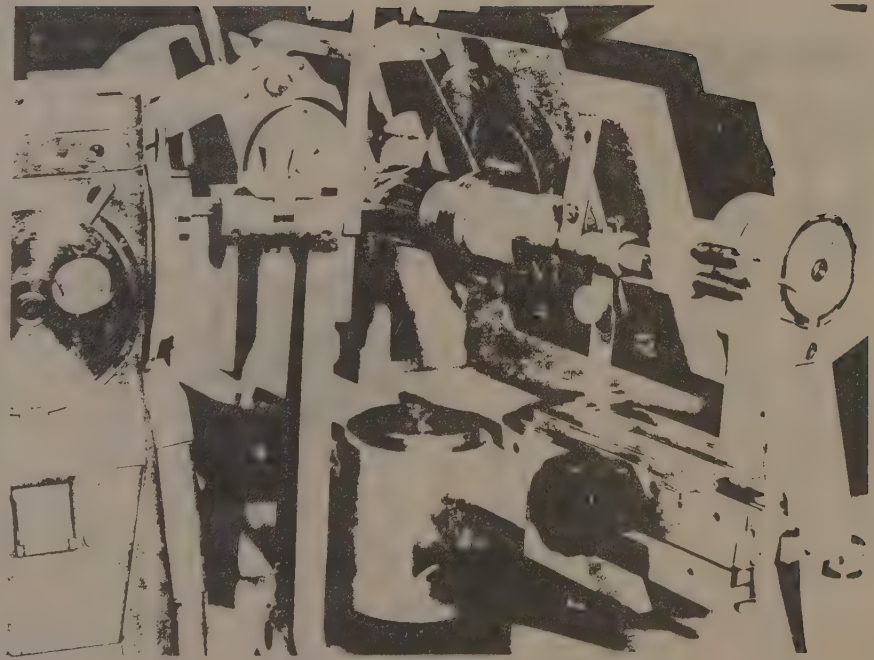


Abb. A2: Detailaufnahme des Heizaufsatzes auf der Präzessionskamera Enraf-Nonius, Type Y 925

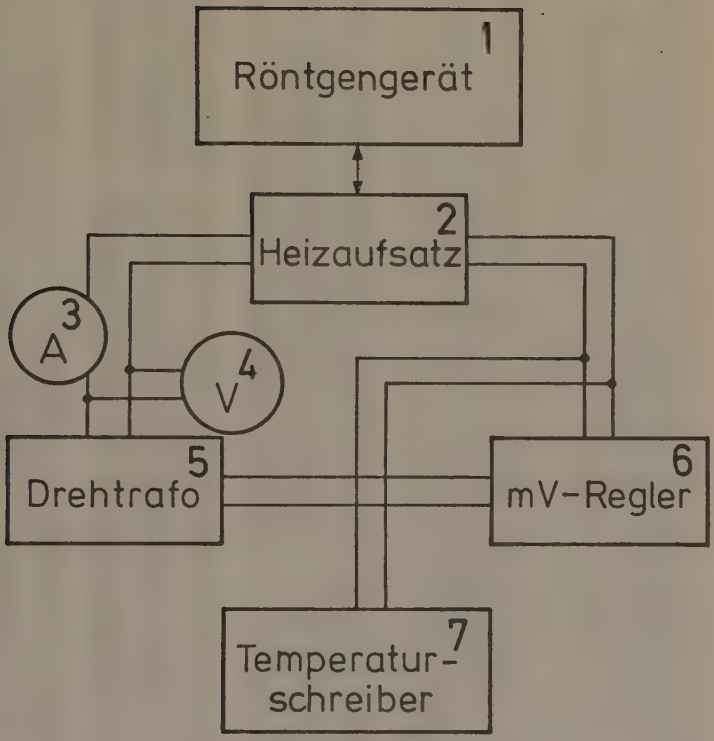


Abb. A3: Blockschema der Regelschaltung für die Heizeinrichtung.

1 - Röntgengerät AED Hilger & Watts, Y 290/FA 128 oder Präzessionskamera Enraf-Nonius, Y 925
2 - Heizaufsatz
3 - Amperemeter, 4 - Voltmeter
5 - Drehtransformator Ruhstrat, Type RTK
6 - mV-Regler Eigenbau von F. Heinke, Inst. f. Mineralogie, Ruhr-Universität Bochum
7 - Temperaturschreiber Hewlett-Packard/ Moseley 7 100 BM

Tab. A1: $Sr_{.51}Ba_{.47}Nb_2O_6$ - Ferroel. Phase; F_O - F_C - Tabelle.

- 1-

L	FO	FC
H,K= o, o		
-6	151	155
-5	67	65
-4	287	28o
-3	1o5	1o5
-2	1o7	1o1
-1	67	66
o	1o9	112
1	67	65
2	1o6	1o1
3	59	58
4	75	77
H,K= o, 2		
-5	25	36
-3	44	44
-1	68	57
1	7o	57
3	43	44
5	26	36
H,K= o, 4		
-5	42	46
-4	53	53
-3	69	64
-2	85	82
-1	9o	86
o	86	1oo
1	91	85
2	86	8o
3	68	62
4	52	52
5	4o	44
H,K= o, 6		
-5	91	9o
-4	46	4o
-3	144	133
-2	87	8o
-1	17o	176
o	99	11o
1	169	177
2	87	78
3	142	133
4	46	42
5	89	88
H,K= o, 8		
-4	6o	63
-3	2o	26
-2	89	82
-1	21	2o
o	92	93
1	23	2o
2	89	83
3	22	26
4	58	64

L	FO	FC
H,K= o,1o		
-5	43	46
-4	77	76
-3	58	59
-2	1o7	1o1
-1	67	66
o	1o9	112
1	67	65
2	1o6	1o1
3	59	58
4	75	77
5	41	45
H,K= o,12		
-4	6o	57
-3	44	43
-2	89	88
-1	48	49
o	96	1o4
1	48	49
2	88	88
3	44	42
4	58	59
H,K= o,14		
-4	93	97
-3	135	137
-2	136	134
-1	174	177
o	142	153
1	17o	177
2	134	134
3	132	137
4	91	98
H,K= o,16		
-2	27	22
o	24	25
1	19	11
2	24	25
H,K= o,18		
-2	48	48
o	54	54
2	48	48
H,K= 1, 1		
-4	18	7
-3	18	17
-2	16	15
-1	24	29
1	25	28
2	17	21
3	22	19

L	FO	FC
4	2o	6
H,K= 1, 2		
-5	66	7o
-3	119	11o
-2	19	12
-1	166	165
o	18	12
1	169	165
2	19	13
3	118	1o9
5	64	69
H,K= 1, 3		
-5	89	93
-4	3o	35
-3	151	146
-2	45	46
-1	195	212
o	54	58
1	197	213
2	45	38
3	151	149
4	29	25
5	86	97
H,K= 1, 4		
-5	26	21
-4	142	135
-3	23	17
-2	2o5	2o2
-1	32	7
1	3o	13
2	2o8	2o2
3	24	21
4	14o	136
5	26	22
H,K= 1, 5		
-4	19	22
-1	22	19
1	22	2o
4	2o	2o
H,K= 1, 6		
-4	22	16
-2	29	28
o	39	38
2	3o	3o
4	18	17
H,K= 1, 7		
-5	81	8o
-4	89	88
-3	131	126

L	FO	FC
-2	143	133
-1	168	18o
o	146	166
1	167	18o
2	142	132
3	13o	126
4	88	87
5	8o	81
H,K= 1, 8		
-4	45	44
-3	3o	27
-2	69	66
-1	41	37
o	76	8o
1	41	39
2	71	66
3	29	3o
4	45	43
H,K= 1, 9		
-5	26	27
-4	5o	53
-3	43	42
-2	68	68
-1	62	59
o	69	73
1	61	61
2	67	65
3	45	47
4	49	5o
5	26	32
H,K= 1,1o		
-5	74	78
-4	29	29
-3	114	113
-2	3o	27
-1	137	141
o	31	25
1	137	141
2	3o	28
3	115	113
4	27	29
5	73	78
H,K= 1,11		
-4	41	46
-3	52	52
-2	62	6o
-1	67	68
o	7o	67
1	67	69
2	62	58
3	52	54

L	FO	FC
4	41	44
H,K= 1,12		
-4	37	39
-2	57	52
-1	18	18
o	6o	57
1	18	18
2	56	51
4	36	38
H,K= 1,13		
-3	37	33
-1	46	44
1	46	43
3	35	32
H,K= 1,14		
-3	29	33
-1	39	41
1	38	41
3	33	32
H,K= 1,15		
-3	21	18
-2	45	44
-1	23	2o
o	5o	49
1	22	21
2	45	43
H,K= 1,16		
-2	51	51
o	54	56
2	51	52
H,K= 1,17		
-2	53	54
-1	61	6o
o	58	58
1	61	6o
2	52	54
H,K= 1,18		
-1	62	58
o	33	36
1	62	58
H,K= 2, 2		
-5	6o	63
-3	1o1	97
-1	146	149
1	148	148
3	1oo	94
5	59	6o

Tab. A1: Fortsetzung

L	FO	FC
H,K= 2, 3		
-5	55	62
-4	71	68
-3	93	89
-2	118	108
-1	117	117
0	115	146
1	119	116
2	118	108
3	91	88
4	69	68
5	54	61
H,K= 2, 4		
-5	36	39
-4	110	103
-3	40	36
-2	158	147
-1	21	20
1	25	13
2	158	150
3	40	29
4	109	106
5	33	33
H,K= 2, 5		
-5	29	35
-4	40	37
-3	48	48
-2	77	68
-1	48	46
0	91	96
1	49	43
2	77	69
3	48	45
4	41	38
5	31	33
H,K= 2, 6		
-5	65	69
-4	72	70
-3	110	107
-2	122	116
-1	154	154
0	129	154
1	154	153
2	122	116
3	110	106
4	72	71
5	64	68
H,K= 2, 7		
-5	38	44
-4	33	38
-3	67	64
-2	53	51
-1	87	81
0	58	55
1	87	81
2	55	49
3	66	63
4	34	36
5	39	43
H,K= 2, 8		
-5	26	34
-4	97	95
-3	30	37
-2	144	138
-1	30	33
0	143	165
1	27	28
2	143	139
3	30	29
4	95	97
5	26	27
H,K= 2, 9		
-3	28	27
-1	45	41
1	45	42
3	27	27
H,K= 2,10		
-5	29	32
-4	74	75
-3	31	31
-2	99	95
-1	21	20
0	97	103
1	20	16
2	98	96
3	30	26
4	74	77
5	27	27
H,K= 2,11		
-4	72	79
-3	39	36
-2	101	100
-1	44	42
0	106	109
1	44	42
2	102	100
3	40	37
4	72	79
H,K= 2,12		
-4	37	42
-3	37	33
-2	51	51
-1	39	38
0	54	56
1	38	38
2	52	51
3	34	33
4	38	42
H,K= 2,13		
-4	57	62
-2	85	83
0	93	92
2	86	83
4	58	62
H,K= 2,14		
-4	36	32
-3	28	28
-2	50	44
-1	32	28
0	53	51
1	32	26
2	49	47
3	28	24
4	32	36
H,K= 2,15		
-2	40	36
0	41	39
2	40	36
H,K= 2,16		
-3	29	29
-1	36	35
1	34	35
3	24	27
H,K= 2,17		
-2	36	32
-1	51	51
0	38	34
1	51	51
2	37	32
H,K= 2,18		
-1	44	45
0	49	47
1	44	45
H,K= 3, 3		
-5	20	30
-4	95	95
-3	23	41
-2	146	130
-1	48	36
0	131	152
1	49	34
2	147	132
3	21	38
4	94	95
H,K= 3, 5		
-5	39	42
-4	77	77
-3	64	60
-2	130	123
-1	73	72
0	134	161
1	74	76
2	131	121
3	64	67
4	76	74
5	39	49
H,K= 3, 6		
-5	51	56
-4	87	86
-3	89	88
-2	147	136
-1	126	128
0	151	177
1	126	128
2	148	137
3	89	88
4	87	86
5	50	56
H,K= 3, 7		
-5	29	31
-4	39	36
-3	44	43
-2	59	56
-1	52	52
0	65	72
1	51	52
2	59	56
3	44	45
4	40	35
5	28	35
H,K= 3, 8		
-5	52	52
-4	87	91
-3	83	80
-2	135	130
-1	112	112
0	143	155
1	112	112
2	137	130
3	84	80
4	86	91
5	50	52
H,K= 3, 9		
-4	28	32
-3	44	46
-2	27	26
-1	73	67
0	19	13
1	73	67
2	26	28
3	46	45
4	27	34
5	22	29
H,K= 3,11		
-4	20	25
-3	103	101
-1	124	124
1	125	125
2	18	13
3	103	103
H,K= 3,12		
-4	31	31
-3	45	43
-2	39	38
-1	56	53
0	43	40
1	54	53
2	39	37
3	46	43
4	29	31
H,K= 3,13		
-4	34	41
-3	78	77
-2	49	48
-1	98	98
0	56	51
1	97	99
2	49	47
3	78	78
4	38	38
H,K= 3,15		
-3	31	29
-2	54	57
-1	36	32
0	55	60
1	36	32
2	54	57
3	32	31

Tab. A1: Fortsetzung

L	FO	FC
H,K= 3,16		
-3	51	52
-2	65	66
-1	61	6o
o	69	7o
1	6o	6o
2	65	65
3	52	52
H,K= 3,17		
-1	68	66
o	2o	14
1	68	67
H,K= 4, 4		
-5	23	34
-4	38	37
-3	35	41
-2	59	54
-1	48	52
o	57	63
1	49	49
2	58	58
3	35	34
4	37	41
5	24	27
H,K= 4, 5		
-5	72	73
-4	19	2o
-3	124	117
-2	3o	28
-1	162	169
o	37	36
1	163	169
2	3o	27
3	124	118
5	72	74
H,K= 4, 7		
-5	32	36
-4	49	51
-3	57	53
-2	77	73
-1	73	67
o	84	85
1	74	68
2	77	73
3	56	54
4	49	51
5	32	37
H,K= 4, 8		
-5	3o	32
-4	47	43

L	FO	FC
-3	44	44
-2	71	65
-1	52	52
o	76	79
1	52	49
2	7o	69
3	44	4o
4	46	48
5	3o	28
H,K= 4, 9		
-5	42	43
-4	78	78
-3	63	61
-2	117	111
-1	78	79
o	121	13o
1	77	79
2	117	111
3	63	62
4	77	79
5	41	44
H,K= 4,1o		
-4	28	31
-2	33	35
-1	18	16
o	33	34
2	35	39
4	26	35
H,K= 4,11		
-3	33	35
-2	23	24
-1	45	47
o	22	24
1	44	47
2	24	23
3	32	35
4	19	19
H,K= 4,12		
-4	6o	61
-3	57	55
-2	81	77
-1	66	65
o	84	85
1	66	64
2	81	78
3	57	54
4	59	62
H,K= 4,13		
-3	81	83
-2	21	18

L	FO	FC
-1	96	99
o	2o	17
1	96	99
2	22	19
3	81	83
H,K= 4,14		
-2	75	71
o	78	78
2	75	71
H,K= 4,15		
-3	68	67
-2	51	53
-1	81	79
o	54	56
1	8o	79
2	51	53
3	69	67
H,K= 4,16		
-3	29	31
-2	4o	39
-1	24	26
o	38	39
1	27	25
2	41	41
3	25	29
H,K= 4,17		
-1	26	28
1	26	28
H,K= 5, 5		
-5	8o	85
-4	112	114
-3	127	125
-2	176	17o
-1	157	167
o	174	2o9
1	157	166
2	178	169
3	125	125
4	111	113
5	77	85
H,K= 5, 6		
-5	36	34
-4	23	23
-3	54	51
-2	35	28
-1	66	67
o	31	32
1	67	67
2	34	29

L	FO	FC
3	53	51
4	23	23
5	34	34
H,K= 5, 7		
-5	35	32
-4	39	4o
-3	53	5o
-2	62	56
-1	68	71
o	72	67
1	69	71
2	62	54
3	52	51
4	39	38
5	34	35
H,K= 5, 8		
-4	47	46
-2	71	66
o	77	78
2	71	66
4	48	47
H,K= 5, 9		
-5	92	95
-4	39	44
-3	146	144
-2	48	46
-1	174	185
o	49	44
1	174	186
2	5o	43
3	146	146
4	41	4o
5	93	97
H,K= 5,1o		
-4	68	68
-2	98	94
o	1o4	1o8
2	98	95
4	68	69
H,K= 5,11		
-4	23	23
-3	2o	16
-2	25	24
-1	21	19
o	26	24
1	24	2o
2	26	22
4	21	21
H,K= 5,12		

L	FO	FC
-3	25	23
-1	38	34
1	37	34
3	25	24
H,K= 5,13		
-4	22	24
-2	25	24
o	23	22
2	25	23
4	25	23
H,K= 5,14		
-2	25	26
o	27	27
2	23	26
H,K= 5,15		
-3	36	37
-2	29	34
-1	46	47
o	32	34
1	45	48
2	29	3o
3	34	39
H,K= 5,16		
-2	23	25
-1	27	24
o	23	25
1	23	24
2	24	24
H,K= 5,18		
-1	28	3o
o	65	62
1	27	3o
H,K= 6, 6		
-5	33	34
-4	1o9	11o
-3	38	35
-2	166	162
-1	38	36
o	163	192
1	4o	37
2	163	16o
3	38	32
4	1o9	1o9
5	34	27
H,K= 6, 7		
-3	2o	18
-1	22	24
1	22	24

Tab. A1: Fortsetzung

L	FO	FC
3	2o	17
H,K= 6, 8		
-5	48	52
-4	36	32
-3	72	72
-2	5o	46
-1	89	88
o	56	54
1	9o	87
2	5o	46
3	72	71
4	37	32
5	47	51
H,K= 6, 9		
-4	26	26
-3	46	44
-2	36	35
-1	55	54
o	39	39
1	56	54
2	37	35
3	46	43
4	27	27
H,K= 6,1o		
-3	3o	32
-1	29	31
1	31	29
3	28	29
H,K= 6,11		
-4	66	74
-3	54	54
-2	1o1	1oo
-1	72	7o
o	111	113
1	72	7o
2	1o2	1oo
3	54	54
4	67	74
H,K= 6,12		
-4	99	1o4
-3	24	23
-2	147	145
-1	29	29
o	156	165
1	28	28
2	146	145
3	23	19
4	98	1o4
H,K= 6,14		

L	FO	FC
-2	4o	39
o	41	4o
2	38	39
H,K= 6,15		
-2	2o	21
H,K= 6,16		
-2	71	68
-1	38	4o
o	78	76
1	4o	39
2	71	69
H,K= 6,17		
-1	65	65
o	47	43
1	66	65
H,K= 6,18		
o	47	47
H,K= 7, 7		
-5	4o	44
-4	97	99
-3	43	44
-2	117	115
-1	31	31
o	1o9	117
1	29	31
2	116	114
3	46	46
4	97	99
5	37	46
H,K= 7, 8		
-4	4o	41
-3	27	26
-2	62	59
-1	38	36
o	7o	68
1	38	36
2	62	59
3	3o	27
4	41	41
H,K= 7, 9		
-4	22	29
-3	75	71
-2	22	27
-1	91	92
o	23	22
1	92	93
2	24	22
3	75	74

L	FO	FC
4	22	24
H,K= 7,1o		
-4	31	33
-3	41	43
-2	42	44
-1	54	53
o	47	49
1	53	52
2	43	44
3	4o	43
4	28	34
H,K= 7,11		
-4	25	25
-3	25	25
-2	32	3o
-1	31	31
o	33	32
1	32	3o
2	34	29
3	28	24
4	22	23
H,K= 7,12		
-2	19	21
o	21	23
H,K= 7,13		
-3	93	92
-2	48	47
-1	115	116
o	53	52
1	116	116
2	47	46
3	93	92
H,K= 7,14		
-2	25	25
o	29	29
2	24	25
H,K= 7,15		
-3	83	81
-2	6o	63
-1	1oo	98
o	65	67
1	1oo	98
2	6o	62
3	83	81
H,K= 7,16		
-2	34	33
-1	22	22
o	35	36

L	FO	FC
2	32	33
H,K= 7,17		
o	27	22
H,K= 8, 8		
-4	83	85
-3	28	2o
-2	112	111
-1	22	2o
o	118	121
1	23	19
2	113	11o
3	28	18
4	8o	86
H,K= 8, 9		
-3	49	48
-1	62	61
1	63	61
3	49	48
H,K= 8,1o		
-4	24	23
-3	42	46
-2	29	29
-1	51	51
o	31	32
1	5o	49
2	3o	33
3	42	42
4	23	29
H,K= 8,11		
-4	51	53
-3	77	77
-2	73	71
-1	97	96
o	82	81
1	97	96
2	73	71
3	76	77
4	5o	53
H,K= 8,12		
-3	6o	67
-2	53	48
-1	79	81
o	59	55
1	8o	81
2	53	49
3	61	66
H,K= 8,13		
-3	43	41

L	FO	FC
-1	49	48
1	5o	48
3	41	4o
H,K= 8,14		
-3	51	53
-1	63	62
1	62	61
3	52	52
H,K= 8,15		
-1	24	2o
o	22	23
1	24	2o
H,K= 8,16		
-2	62	59
o	65	65
2	6o	61
H,K= 8,17		
-1	6o	56
o	56	56
1	61	56
H,K= 9, 9		
-4	74	79
-3	47	47
-2	1o2	99
-1	48	49
o	1o9	1o8
1	5o	5o
2	1o2	1oo
3	46	47
4	74	78
H,K= 9,1o		
-4	42	44
-3	67	65
-2	6o	58
-1	82	83
o	65	65
1	82	83
2	59	58
3	65	65
4	43	45
H,K= 9,11		
-4	48	47
-3	4o	38
-2	67	66
-1	44	44
o	77	75
1	43	46
2	66	64

Tab. A1: Fortsetzung

L	FO	FC
3	41	42
4	46	43
H,K= 9,12		
-1	28	29
1	3o	29
H,K= 9,13		
-2	27	29
o	26	28
2	25	28
H,K= 9,14		
-1	32	33
1	32	33
H,K=1o,1o		
-2	24	23
o	26	21
1	19	14
2	24	26
4	24	26
H,K=1o,11		
-2	39	41
o	48	46
2	39	41
H,K=1o,12		
-3	35	34
-2	71	69
-1	36	37
o	75	76
1	36	37
2	7o	7o
3	33	33
H,K=1o,13		
-2	78	78
o	82	84
2	77	77
H,K=1o,14		
-2	76	76
-1	26	22
o	81	81
1	24	21
2	75	76
H,K=1o,15		
-1	43	4o
o	64	65
1	42	41
H,K=11,11		
-3	49	44
-2	44	46
-1	58	52
o	48	47
1	59	52
2	4o	45
3	48	45
H,K=11,12		
-3	44	48
-1	54	55
1	54	55
3	45	48
H,K=11,13		
-2	41	43
-1	48	46
o	47	47
1	48	46
2	42	43
H,K=11,15		
-1	68	66
1	67	67
H,K=12,12		
-1	8o	8o
1	82	79
H,K=12,13		
-1	4o	4o
1	41	39
H,K=12,14		
-1	28	29
1	28	28
H,K=13,13		
-1	57	57

Tab. A2: $Sr_{.51}Ba_{.47}Nb_2O_6$ - Parael. Phase; F_O - F_C Tabelle.

L	FO	FC
H,K= o, o		
3	88	89
4	25o	267
6	1o3	131
H,K= o, 2		
1	7o	52
3	28	24
H,K= o, 4		
o	87	1o3
1	9o	79
2	83	73
3	5o	47
4	4o	38
H,K= o, 6		
o	94	1oo
1	169	171
2	8o	74
3	136	126
4	33	4o
5	8o	79
H,K= o, 8		
o	9o	92
1	22	19
2	87	79
3	22	2o
4	57	55
H,K= o,1o		
o	11o	112
1	6o	6o
2	1o1	93
3	38	42
4	6o	58
H,K= o,12		
o	88	92
1	41	39
2	78	76
3	38	35
4	42	47
H,K= o,14		
o	141	151
1	157	162
2	132	128
3	1o9	119
4	76	81
H,K= o,16		
o	21	22

L	FO	FC
1	22	13
H,K= o,18		
o	45	43
2	38	36
H,K= 1, 1		
1	26	28
H,K= 1, 2		
o	18	11
1	168	161
2	2o	13
3	111	1o1
5	53	57
H,K= 1, 3		
o	57	57
1	195	2o8
2	39	3o
3	132	126
5	59	66
H,K= 1, 4		
1	29	8
2	199	194
3	18	6
4	122	118
H,K= 1, 5		
1	22	2o
4	22	13
H,K= 1, 6		
o	39	36
2	3o	27
H,K= 1, 7		
o	147	163
1	169	178
2	137	123
3	114	116
4	67	68
5	5o	62
H,K= 1, 8		
o	72	73
1	36	32
2	65	6o
3	27	23
4	37	38
H,K= 1, 9		
o	66	71
1	57	53

L	FO	FC
2	66	63
3	35	33
4	49	46
H,K= 1,1o		
o	38	33
1	13o	132
2	34	29
3	97	99
4	23	2o
5	52	61
H,K= 1,11		
o	67	64
1	68	67
2	55	51
3	44	44
4	27	28
H,K= 1,12		
o	57	54
2	5o	46
4	3o	31
H,K= 1,13		
1	43	41
3	27	27
H,K= 1,14		
1	32	34
3	25	26
H,K= 1,15		
o	44	43
2	38	39
H,K= 1,16		
o	47	48
2	39	42
H,K= 1,17		
o	51	52
1	55	57
2	42	44
H,K= 1,18		
o	35	37
1	5o	51
2	31	33
H,K= 2, 2		
1	149	147
3	1o2	98
5	57	6o

L	FO	FC
H,K= 2, 3		
o	117	143
1	119	116
2	117	1o2
3	82	78
4	63	58
5	4o	45
H,K= 2, 4		
2	15o	136
4	86	8o
H,K= 2, 5		
o	89	93
1	43	38
2	77	67
3	39	35
4	37	37
5	23	23
H,K= 2, 6		
o	133	154
1	151	148
2	122	112
3	94	92
4	59	58
5	32	47
H,K= 2, 7		
o	56	54
1	82	74
2	51	45
3	59	54
4	28	3o
5	29	32
H,K= 2, 8		
o	142	159
1	26	3o
2	136	127
4	75	75
H,K= 2, 9		
1	45	42
3	27	27
H,K= 2,1o		
o	95	1oo
2	9o	84
4	53	53
H,K= 2,11		
o	1oo	1o2
1	46	43
2	92	89

L	FO	FC
3	34	34
4	58	6o
H,K= 2,12		
o	51	53
1	4o	4o
2	48	48
3	37	34
4	35	36
H,K= 2,13		
o	85	84
2	75	72
4	47	49
H,K= 2,14		
o	47	45
1	25	21
2	39	37
3	22	2o
4	23	22
H,K= 2,15		
o	37	36
2	33	32
H,K= 2,16		
1	32	33
3	28	28
H,K= 2,17		
o	34	36
1	44	45
2	33	32
H,K= 2,18		
o	5o	48
1	36	41
H,K= 3, 3		
o	133	152
1	46	25
2	137	115
3	19	17
4	71	66
H,K= 3, 5		
o	134	159
1	72	7o
2	132	123
3	53	47
4	77	77
5	24	24
H,K= 3, 6		

Tab. A2: Fortsetzung

L	FO	FC
o	153	176
1	125	126
2	147	133
3	82	81
4	8o	77
5	36	45

H,K= 3, 7

o	63	69
1	48	48
2	58	57
3	34	32
4	4o	39

H,K= 3, 8

o	145	158
1	1o9	1o7
2	135	127
3	76	74
4	8o	79
5	37	43

H,K= 3, 9

1	67	59
3	44	44
5	22	29

H,K= 3,11

1	115	117
3	83	84

H,K= 3,12

o	4o	4o
1	55	53
2	37	34
3	41	4o
4	24	23

H,K= 3,13

o	58	54
1	9o	92
2	48	44
3	63	66

H,K= 3,15

o	49	52
1	37	35
2	41	44
3	29	24

H,K= 3,16

o	65	66
1	54	56
2	57	58
3	41	44

L	FO	FC

H,K= 3,17

1	56	54

H,K= 4, 4

o	54	56
1	46	43
2	48	42
3	35	32
4	23	22
5	24	22

H,K= 4, 5

o	43	45
1	162	162
2	33	3o
3	115	1o9
5	56	62

H,K= 4, 6

o	17	15

H,K= 4, 7

o	8o	85
1	71	66
2	7o	69
3	5o	49
4	4o	44
5	27	29

H,K= 4, 8

o	75	76
1	51	49
2	66	6o
3	43	41
4	35	33
5	3o	29

H,K= 4, 9

o	122	124
1	76	76
2	112	1o3
3	55	55
4	66	66
5	25	33

H,K= 4,1o

o	3o	31
2	26	25

H,K= 4,11

1	41	41
3	29	3o

H,K= 4,12

L	FO	FC
o	87	87
1	58	58
2	78	73
3	4o	41
4	48	46

H,K= 4,13

o	25	24
1	85	9o
2	22	21
3	64	7o

H,K= 4,14

o	72	7o
2	63	6o

H,K= 4,15

o	54	57
1	73	74
2	49	5o
3	55	58

H,K= 4,16

o	36	38
1	24	24
2	33	32

H,K= 4,18

o	21	14

H,K= 5, 5

o	177	2o5
1	157	165
2	17o	157
3	1o9	1o9
4	89	9o
5	47	58

H,K= 5, 6

o	31	31
1	69	68
2	33	25
3	5o	49
5	26	29

H,K= 5, 7

o	73	67
1	67	68
2	57	51
3	4o	42
4	24	27

H,K= 5, 8

o	71	69
2	63	58

L	FO	FC
4	39	38

H,K= 5, 9

o	53	47
1	167	174
2	47	38
3	124	125
4	22	21
5	61	72

H,K= 5,1o

o	99	99
2	91	85
4	56	57

H,K= 5,11

o	29	28
1	2o	19
2	3o	26
4	25	2o

H,K= 5,12

1	35	32
3	24	23

H,K= 5,13

2	25	21
4	23	19

H,K= 5,14

o	22	22

H,K= 5,15

o	29	29
1	38	4o
2	24	28
3	23	28

H,K= 5,18

o	57	55
1	27	3o

H,K= 6, 6

o	161	183
1	34	3o
2	155	149
3	32	29
4	87	91
5	27	23

H,K= 6, 7

1	22	19

H,K= 6, 8

o	57	53

L	FO	FC
1	84	83
2	47	42
3	54	58
4	24	23

H,K= 6, 9

o	39	37
1	56	55
2	34	31
3	43	41

H,K= 6,1o

1	33	3o
3	28	27

H,K= 6,11

o	11o	111
1	68	64
2	97	95
3	48	47
4	59	63

H,K= 6,12

o	146	151
1	32	33
2	129	128
4	75	82

H,K= 6,14

o	36	36
2	34	34

H,K= 6,15

o	23	23
2	21	21

H,K= 6,16

o	74	71
1	38	36
2	65	61

H,K= 6,17

o	44	41
1	59	6o
2	38	36

H,K= 6,18

o	36	36

H,K= 7, 7

o	114	12o
1	25	27
2	116	1o9
3	32	31
4	88	81

Tab. A2: Fortsetzung

L	FO	FC
5	28	26
H,K= 7, 8		
o	64	63
1	31	28
2	56	53
3	22	22
4	33	35
H,K= 7, 9		
o	29	26
1	84	86
2	22	19
3	61	59
H,K= 7,1o		
o	44	45
1	46	46
2	36	39
3	32	35
4	22	27
H,K= 7,11		
o	31	3o
1	29	26
2	25	24
H,K= 7,12		
o	21	23
2	19	2o
H,K= 7,13		
o	51	49
1	11o	112
2	42	41
3	8o	83

L	FO	FC
H,K= 7,14		
o	24	26
H,K= 7,15		
o	65	66
1	88	88
2	54	57
3	62	66
H,K= 7,16		
o	28	28
2	25	25
H,K= 7,17		
o	27	22
H,K= 8, 8		
o	114	115
1	2o	18
2	1o2	98
4	59	63
H,K= 8, 9		
1	62	62
3	47	46
H,K= 8,1o		
o	3o	31
1	49	48
2	25	25
3	41	4o
H,K= 8,11		
o	87	82
1	88	88
2	76	71
3	63	67

L	FO	FC
4	46	47
H,K= 8,12		
o	6o	56
1	74	75
2	5o	46
3	48	54
H,K= 8,13		
1	42	4o
3	31	32
H,K= 8,14		
1	56	55
3	45	46
H,K= 8,16		
o	58	6o
2	51	51
H,K= 8,17		
o	51	51
1	58	55
H,K= 9, 9		
o	1oo	99
1	53	54
2	86	84
3	4o	38
4	52	54
H,K= 9,1o		
o	67	66
1	79	8o
2	59	56
3	58	6o
4	35	38

L	FO	FC
H,K= 9,11		
o	69	66
1	36	38
2	61	59
3	26	27
4	43	44
H,K= 9,12		
1	28	27
H,K= 9,13		
o	24	25
2	22	24
H,K= 9,14		
1	28	32
H,K=1o,1o		
o	22	15
H,K=1o,11		
o	4o	39
2	34	34
H,K=1o,12		
o	73	74
1	3o	32
2	63	63
H,K=1o,13		
o	72	73
2	63	65
H,K=1o,14		
o	74	76
1	22	22

L	FO	FC
2	64	66
H,K=1o,15		
o	59	61
1	4o	41
2	51	54
H,K=11,11		
o	45	46
1	56	5o
2	39	38
3	39	36
H,K=11,12		
1	49	52
3	36	42
H,K=11,13		
o	44	43
1	44	42
2	35	37
H,K=11,15		
1	56	58
H,K=12,12		
1	68	7o
H,K=12,13		
1	34	34
H,K=13,13		
1	49	49
H,K=13,14		
o	27	29

Tab. A3: $Sr_{.68}Ba_{.30}Nb_2O_6$ - Ferroel. Phase; F_O - F_C Tabelle.

L	FO	FC
H,K= o, o		
-7	39	2o
-6	113	115
-5	4o	41
-4	237	24o
-3	86	87
3	84	85
4	233	241
5	41	38
6	111	116
7	38	17
H,K= o, 2		
-5	16	18
-4	13	16
-3	28	3o
-1	58	49
1	59	49
3	27	3o
4	13	17
5	17	18
H,K= o, 4		
-6	23	2o
-5	27	28
-4	45	43
-3	54	5o
-2	82	79
-1	84	78
o	89	1o5
1	83	77
2	81	78
3	52	49
4	44	43
5	26	26
6	23	2o
H,K= o, 6		
-5	83	77
-4	3o	29
-3	129	125
-2	69	65
-1	16o	167
o	88	96
1	16o	169
2	68	65
3	124	126
4	3o	33
5	79	77
H,K= o, 8		
-6	27	31
-5	2o	24
-4	52	51
-3	29	28
-2	77	71
-1	23	26
o	82	81
1	22	26
2	77	71
3	26	28
4	5o	51
5	2o	24
6	28	31
H,K= o,1o		
-6	33	33
-5	26	25
-4	66	63
-3	46	45
-2	1o2	95
-1	61	61
o	1o9	111
1	61	6o
2	1o1	95
3	46	44
4	64	64
5	26	24
6	31	34
H,K= o,12		
-5	28	26
-4	42	42
-3	36	37
-2	74	73
-1	35	39
o	86	91
1	36	39
2	72	74
3	35	35
4	41	44
5	27	24
H,K= o,14		
-5	58	62
-4	76	79
-3	116	111
-2	128	125
-1	161	159
o	141	15o
1	159	159
2	124	125
3	111	111
4	73	79
5	56	62
H,K= o,16		
-3	19	19
-2	19	18
-1	2o	16
o	23	21
1	19	14
2	19	21
3	19	15
H,K= o,18		
-4	26	24
-2	41	38
o	46	45
2	4o	38
4	26	25
H,K= o,22		
-1	37	31
1	36	31
H,K= 1, 1		
-6	2o	13
-4	23	14
-3	16	14
-2	19	16
-1	28	31
1	28	29
2	18	2o
3	14	15
4	2o	14
6	19	12
H,K= 1, 2		
-7	25	26
-5	54	53
-3	1o4	96
-2	11	6
-1	148	155
o	11	6
1	146	155
2	1o	1o
3	1o1	96
5	52	53
7	23	25
H,K= 1, 3		
-7	29	31
-5	68	69
-4	19	27
-3	132	127
-2	43	46
-1	18o	2o4
o	6o	62
1	178	2o5
2	43	38
3	126	13o
4	19	17
5	66	71
7	3o	33
H,K= 1, 4		
-6	63	62
-5	17	18
-4	123	116
-3	22	2o
-2	185	189
-1	12	6
1	15	1o
2	181	189
3	21	21
4	118	117
5	15	18
6	59	63
H,K= 1, 5		
-6	21	18
-5	15	12
-4	23	23
-2	14	18
-1	18	2o
1	19	21
2	12	15
4	23	22
6	22	17
H,K= 1, 6		
-4	17	15
-2	3o	28
-1	11	9
o	37	38
1	14	8
2	28	29
4	17	16
H,K= 1, 7		
-6	33	36
-5	6o	61
-4	69	69
-3	116	114
-2	132	12o
-1	167	179
o	145	161
1	164	178
2	127	119
3	112	114
4	68	67
5	59	62
6	31	34
H,K= 1, 8		
-6	17	17
-5	15	11
-4	37	35
-3	24	2o
-2	62	58
-1	29	27
o	69	72
1	29	29
2	61	57
3	22	23
4	36	34
6	17	17
H,K= 1, 9		
-6	3o	3o
-5	18	16
-4	48	49
-3	35	33
-2	64	64
-1	55	52
o	66	69
1	53	54
2	62	62
3	35	36
4	45	46
5	17	19
6	3o	28
H,K= 1,1o		
-5	6o	61
-4	26	26
-3	1o2	99
-2	34	31
-1	126	129
o	34	32
1	128	129
2	34	31
3	98	99
4	28	26
5	57	61
H,K= 1,11		
-5	25	25
-4	3o	31
-3	48	46
-2	54	5o
-1	68	67
o	64	61
1	67	68
2	53	49
3	46	48
4	28	3o
5	25	27
H,K= 1,12		
-4	29	3o
-3	14	14
-2	47	44

Tab. A3: Fortsetzung

L	FO	FC
-1	19	18
o	53	51
1	19	18
2	47	44
3	15	14
4	28	29
H,K= 1,13		
-5	18	13
-4	16	1o
-3	31	28
-1	45	43
1	44	42
3	3o	27
5	17	13
H,K= 1,14		
-3	26	28
-1	34	36
1	34	36
3	25	27
H,K= 1,15		
-4	28	28
-2	39	38
-1	18	16
o	44	43
1	17	17
2	38	38
3	16	15
4	25	27
H,K= 1,16		
-4	27	29
-2	42	42
o	46	47
2	41	41
4	27	29
H,K= 1,17		
-4	29	3o
-3	45	43
-2	43	43
-1	59	56
o	5o	48
1	59	57
2	42	43
3	42	43
4	27	29
H,K= 1,18		
-4	23	25
-3	45	41
-2	29	32
-1	56	5o

L	FO	FC
o	29	35
1	53	5o
2	28	32
3	43	41
4	2o	25
H,K= 1,19		
-2	21	16
-1	2o	12
o	19	15
1	18	13
2	19	16
H,K= 1,2o		
-1	17	12
o	18	2o
H,K= 1,21		
-2	28	31
-1	59	57
o	38	36
1	59	57
2	28	3o
H,K= 1,22		
-1	2o	18
1	19	17
H,K= 2, 2		
-7	28	3o
-5	55	56
-3	95	91
-2	11	6
-1	134	144
1	134	143
2	1o	16
3	92	9o
5	52	55
7	28	29
H,K= 2, 3		
-6	32	31
-5	44	47
-4	64	6o
-3	82	8o
-2	112	1o5
-1	112	115
o	121	145
1	111	115
2	1o9	1o5
3	79	79
4	61	6o
5	42	46
6	3o	31

L	FO	FC
H,K= 2, 4		
-6	47	45
-5	22	2o
-4	94	88
-3	24	27
-2	144	141
-1	17	19
1	17	11
2	14o	143
3	23	2o
4	91	9o
5	2o	15
6	45	46
H,K= 2, 5		
-5	25	25
-4	32	3o
-3	39	39
-2	67	6o
-1	4o	38
o	83	89
1	39	36
2	66	61
3	38	37
4	29	31
5	23	24
H,K= 2, 6		
-6	28	29
-5	43	46
-4	62	6o
-3	93	89
-2	117	112
-1	147	146
o	134	155
1	145	146
2	113	112
3	9o	88
4	59	61
5	42	45
6	28	3o
H,K= 2, 7		
-5	31	31
-4	26	27
-3	56	53
-2	44	4o
-1	77	73
o	49	47
1	77	73
2	43	39
3	54	52
4	26	25
5	27	3o

L	FO	FC
H,K= 2, 8		
-6	38	38
-5	16	2o
-4	79	76
-3	23	28
-2	131	126
-1	33	33
o	139	157
1	34	29
2	128	127
3	22	21
4	75	78
5	17	13
6	37	39
H,K= 2, 9		
-3	23	2o
-1	41	36
o	12	7
1	41	37
3	22	21
H,K= 2,1o		
-6	31	33
-5	16	17
-4	62	61
-3	21	24
-2	9o	87
-1	19	19
o	93	96
1	2o	16
2	89	89
3	21	19
4	6o	63
5	16	13
6	31	34
H,K= 2,11		
-6	31	36
-5	24	22
-4	59	62
-3	39	36
-2	89	87
-1	49	45
o	94	99
1	46	45
2	87	87
3	37	36
4	56	61
5	21	23
6	28	36
H,K= 2,12		
-5	28	27
-4	33	35

L	FO	FC
-3	39	37
-2	46	45
-1	44	42
o	49	49
1	42	43
2	44	45
3	37	37
4	32	35
5	27	27
H,K= 2,13		
-4	47	49
-2	74	72
-1	16	15
o	82	82
1	15	15
2	73	71
4	45	48
H,K= 2,14		
-5	2o	2o
-4	26	24
-3	24	24
-2	42	38
-1	26	24
o	48	46
1	25	22
2	4o	4o
3	24	21
4	26	27
5	19	17
H,K= 2,15		
-4	24	22
-2	35	3o
o	38	34
2	34	3o
4	23	22
H,K= 2,16		
-3	23	25
-1	29	32
1	3o	32
3	22	24
H,K= 2,17		
-4	23	23
-3	37	36
-2	34	31
-1	46	45
o	38	34
1	45	45
2	32	31
3	38	36
4	23	23

Tab. A3: Fortsetzung

L	FO	FC
H,K= 2,18		
-4	3o	28
-3	29	3o
-2	44	41
-1	38	38
o	49	47
1	38	38
2	43	42
3	29	3o
4	29	29
H,K= 2,2o		
-3	22	25
-2	6o	57
-1	36	34
o	7o	67
1	37	34
2	6o	58
3	22	24
H,K= 2,21		
-2	2o	18
o	21	2o
2	19	18
H,K= 2,22		
o	22	24
H,K= 3, 3		
-6	33	34
-4	75	69
-3	14	3o
-2	121	113
-1	29	27
o	128	137
1	29	24
2	119	115
3	13	26
4	71	7o
6	31	34
H,K= 3, 4		
-3	11	17
-2	11	8
-1	14	16
1	12	15
3	12	16
H,K= 3, 5		
-6	37	38
-5	31	27
-4	7o	68
-3	54	5o
-2	118	113
-1	67	65
o	137	152
1	67	68
2	116	111
3	52	55
4	66	66
5	3o	32
6	35	36
H,K= 3, 6		
-6	35	38
-5	38	44
-4	78	73
-3	8o	79
-2	14o	129
-1	123	125
o	149	174
1	121	125
2	136	129
3	77	79
4	73	73
5	37	44
6	33	38
H,K= 3, 7		
-6	23	22
-5	2o	18
-4	38	36
-3	36	34
-2	55	52
-1	46	47
o	61	66
1	45	46
2	54	52
3	35	35
4	35	34
5	19	21
6	21	21
H,K= 3, 8		
-6	38	42
-5	4o	41
-4	77	76
-3	79	73
-2	126	121
-1	11o	11o
o	14o	152
1	112	11o
2	124	122
3	75	73
4	74	76
5	38	41
6	35	42
H,K= 3, 9		
-5	16	2o
-4	14	18
-3	33	34
-2	17	17
-1	6o	55
1	58	54
2	12	2o
3	32	33
4	15	19
H,K= 3,1o		
-1	15	13
1	13	13
H,K= 3,11		
-5	47	49
-3	88	85
-2	13	22
-1	116	114
1	1o7	115
3	85	87
5	45	5o
H,K= 3,12		
-5	26	24
-4	26	25
-3	42	39
-2	37	35
-1	55	51
o	4o	4o
1	51	51
2	37	35
3	42	39
4	24	25
5	23	24
H,K= 3,13		
-5	36	37
-4	24	27
-3	69	66
-2	43	42
-1	93	92
o	52	49
1	91	93
2	43	41
3	65	67
4	23	25
5	35	38
H,K= 3,14		
-1	13	9
1	14	9
H,K= 3,15		
-5	22	16
-4	25	31
-3	32	28
-2	41	44
-1	41	35
o	45	49
1	39	36
2	39	44
3	32	29
4	24	31
H,K= 3,16		
-4	39	42
-3	45	44
-2	55	58
-1	57	56
o	63	64
1	56	56
2	54	57
3	43	44
4	36	42
H,K= 3,17		
-3	46	42
-1	58	53
1	57	55
3	43	45
H,K= 3,19		
-2	17	16
H,K= 3,2o		
-3	31	31
-2	32	3o
-1	42	4o
o	35	35
1	43	4o
2	31	3o
3	29	31
H,K= 3,22		
-1	39	38
o	37	37
1	42	38
H,K= 4, 4		
-6	18	12
-5	23	23
-4	33	3o
-3	33	35
-2	51	5o
-1	47	5o
o	54	58
1	5o	47
2	5o	55
3	31	3o
4	3o	34
5	24	19
6	19	15
H,K= 4, 5		
-5	58	58
-4	16	19
-3	1o9	1o4
-2	34	32
-1	153	158
o	44	42
1	157	159
2	34	3o
3	1o6	1o4
4	17	18
5	55	58
H,K= 4, 6		
-5	19	18
-3	14	2o
o	14	14
2	11	16
3	15	16
H,K= 4, 7		
-6	18	2o
-5	27	26
-4	38	38
-3	47	43
-2	65	6o
-1	64	58
o	73	73
1	63	58
2	64	61
3	43	43
4	36	39
5	22	26
6	18	21
H,K= 4, 8		
-6	19	16
-5	31	28
-4	39	35
-3	41	4o
-2	65	6o
-1	49	47
o	72	75
1	48	45
2	64	64
3	39	37
4	37	4o
5	3o	25
6	19	19
H,K= 4, 9		

Tab. A3: Fortsetzung

L	FO	FC
-6	32	36
-5	33	35
-4	67	66
-3	60	58
-2	108	101
-1	82	79
0	117	122
1	79	79
2	104	102
3	57	58
4	63	66
5	31	35
6	30	36
H,K= 4,10		
-4	22	22
-2	30	31
0	31	31
2	30	35
4	20	25
H,K= 4,11		
-3	26	27
-2	15	18
-1	37	39
0	18	18
1	38	39
2	16	17
3	25	27
H,K= 4,12		
-5	27	26
-4	50	51
-3	47	45
-2	78	75
-1	62	59
0	81	85
1	57	59
2	72	75
3	44	44
4	49	52
5	24	25
H,K= 4,13		
-5	42	43
-4	19	19
-3	69	68
-2	22	22
-1	87	86
0	23	22
1	82	86
2	22	22
3	66	68
4	19	19
5	38	44
H,K= 4,14		
-4	44	41
-2	66	61
0	70	70
2	61	62
4	41	42
H,K= 4,15		
-5	38	37
-4	36	37
-3	61	58
-2	49	50
-1	76	73
0	53	55
1	72	73
2	47	50
3	58	58
4	32	37
5	35	37
H,K= 4,16		
-4	27	27
-3	22	23
-2	34	34
-1	23	21
0	34	36
1	23	21
2	33	36
3	20	21
4	25	28
H,K= 4,17		
-1	21	22
1	21	21
3	16	18
H,K= 4,18		
-2	18	12
0	16	14
H,K= 4,19		
-2	29	27
0	31	31
2	26	27
H,K= 4,20		
-1	21	16
1	19	16
H,K= 5, 5		
-6	42	45
-5	61	62
-4	92	90
-3	112	112
-2	155	154
-1	163	168
0	171	200
1	161	167
2	154	154
3	109	112
4	87	89
5	57	62
6	37	45
H,K= 5, 6		
-5	26	28
-4	19	18
-3	49	47
-2	28	26
-1	68	65
0	33	32
1	69	65
2	28	26
3	47	47
4	18	18
5	28	29
H,K= 5, 7		
-5	22	23
-4	26	28
-3	44	44
-2	54	46
-1	70	71
0	66	60
1	70	71
2	53	45
3	43	45
4	25	26
5	21	25
H,K= 5, 8		
-6	19	20
-4	39	37
-2	61	56
0	69	67
2	61	57
4	36	38
6	20	21
H,K= 5, 9		
-6	19	18
-5	75	72
-4	29	32
-3	129	126
-2	46	43
-1	165	173
0	47	46
1	159	173
2	45	40
3	126	127
4	29	27
5	70	73
H,K= 5,10		
-6	29	30
-4	57	54
-2	88	82
0	94	97
2	86	83
4	54	55
6	29	30
H,K= 5,11		
-4	25	23
-3	17	15
-2	28	28
-1	21	18
0	28	30
1	20	19
2	27	27
3	15	17
4	24	22
H,K= 5,12		
-3	22	19
-1	35	30
0	13	8
1	31	30
3	21	20
H,K= 5,13		
-4	25	25
-2	25	25
0	22	22
2	24	24
4	23	24
H,K= 5,14		
-2	18	20
0	22	22
2	19	19
H,K= 5,15		
-4	23	23
-3	28	28
-2	25	28
-1	40	40
0	26	28
1	37	41
2	24	26
3	27	30
4	19	20
H,K= 5,16		
-2	23	19
-1	20	16
0	17	19
1	18	17
2	18	18
H,K= 5,18		
-3	19	22
-2	49	46
-1	28	29
0	57	53
1	26	29
2	43	47
3	20	22
H,K= 5,19		
-3	66	58
-2	52	56
-1	88	77
0	59	65
1	79	77
2	48	56
3	58	58
H,K= 5,20		
-2	18	19
0	20	21
2	22	19
H,K= 5,21		
-1	30	31
1	32	31
H,K= 6, 6		
-6	43	44
-5	26	26
-4	90	87
-3	31	29
-2	145	146
-1	29	26
0	158	181
1	29	28
2	145	144
3	31	27
4	85	87
5	25	21
6	39	45
H,K= 6, 7		
-3	18	16
-1	24	23
1	24	23
3	18	16
H,K= 6, 8		

Tab. A3: Fortsetzung

L	FO	FC
-5	29	31
-4	31	29
-3	56	56
-2	51	46
-1	8o	79
o	57	57
1	82	79
2	5o	46
3	55	55
4	29	29
5	27	3o
H,K= 6, 9		
-5	26	24
-4	24	23
-3	43	4o
-2	36	33
-1	57	53
o	39	38
1	58	53
2	34	33
3	42	4o
4	22	23
5	24	24
H,K= 6,1o		
-5	24	24
-3	31	32
-1	32	32
1	33	31
3	29	29
5	22	22
H,K= 6,11		
-5	26	27
-4	55	57
-3	5o	48
-2	91	88
-1	7o	66
o	85	1o4
1	66	66
2	88	88
3	47	48
4	53	58
5	24	27
H,K= 6,12		
-5	18	1o
-4	78	79
-3	19	2o
-2	125	124
-1	36	33
o	135	149
1	34	33
2	12o	125
3	19	18
4	73	79
H,K= 6,13		
o	15	13
H,K= 6,14		
-5	18	13
-4	26	28
-3	2o	16
-2	34	32
-1	16	14
o	33	33
1	14	14
2	32	32
3	17	16
4	25	28
H,K= 6,15		
-2	17	19
o	17	21
H,K= 6,16		
-4	42	4o
-3	27	28
-2	65	6o
-1	36	35
o	71	7o
1	32	34
2	6o	61
3	25	26
4	39	41
H,K= 6,17		
-4	25	24
-3	44	43
-2	39	35
-1	59	57
o	43	41
1	55	57
2	37	35
3	41	43
4	21	24
H,K= 6,18		
-2	31	3o
o	37	37
2	28	31
H,K= 6,19		
o	19	21
H,K= 6,2o		
-1	21	19
o	21	16
1	22	19
H,K= 7, 7		
-6	59	55
-5	36	37
-4	94	9o
-3	42	43
-2	113	112
-1	32	3o
o	11o	115
1	33	3o
2	114	112
3	41	43
4	88	89
5	33	37
6	53	55
H,K= 7, 8		
-6	18	17
-4	34	33
-3	22	2o
-2	55	51
-1	29	28
o	59	6o
1	3o	28
2	53	5o
3	23	2o
4	32	32
H,K= 7, 9		
-5	37	34
-4	16	19
-3	66	62
-2	23	24
-1	86	87
o	26	24
1	88	87
2	22	2o
3	64	63
4	16	14
5	34	36
H,K= 7,1o		
-4	23	24
-3	32	33
-2	34	35
-1	43	43
o	38	4o
1	44	43
2	34	35
3	3o	33
4	21	24
H,K= 7,11		
-4	16	14
-3	25	23
-2	26	23
-1	35	33
o	29	28
1	33	33
2	27	22
3	23	23
H,K= 7,12		
-2	16	18
o	18	2o
2	14	18
H,K= 7,13		
-5	46	45
-4	25	26
-3	83	79
-2	4o	41
-1	1o9	1o8
o	47	49
1	93	1o8
2	38	39
3	77	79
4	23	23
5	42	46
H,K= 7,14		
-2	21	21
-1	14	13
o	23	24
1	14	13
2	19	2o
H,K= 7,15		
-4	33	36
-3	72	67
-2	51	54
-1	92	88
o	59	61
1	78	88
2	47	53
3	64	68
4	29	36
H,K= 7,16		
-2	26	25
o	28	28
2	24	25
H,K= 7,17		
-2	25	23
-1	17	16
o	27	25
1	16	16
2	22	22
H,K= 7,19		
-3	3o	28
-1	43	41
1	37	41
3	27	29
H,K= 7,21		
-1	22	23
o	34	35
H,K= 8, 8		
-6	3o	35
-5	17	12
-4	64	65
-3	21	18
-2	99	96
-1	24	22
o	1o6	111
1	26	21
2	1oo	97
3	2o	15
4	62	66
6	3o	36
H,K= 8, 9		
-5	25	25
-3	45	42
-1	6o	57
o	14	14
1	62	57
3	44	43
5	23	26
H,K= 8,1o		
-5	25	28
-4	17	16
-3	4o	41
-2	27	24
-1	47	48
o	27	28
1	49	47
2	25	29
3	38	38
4	15	22
5	25	26
H,K= 8,11		
-5	36	39
-4	43	45
-3	67	64
-2	71	68
-1	89	87
o	8o	8o
1	92	87

Tab. A3: Fortsetzung

L	FO	FC
2	7o	68
3	64	64
4	42	45
5	34	39
H,K= 8,12		
-5	23	28
-4	3o	29
-3	48	5o
-2	51	47
-1	69	7o
o	58	56
1	68	7o
2	49	47
3	47	5o
4	27	29
5	24	27
H,K= 8,13		
-5	24	21
-3	36	33
-1	44	41
1	42	41
3	35	32
5	19	2o
H,K= 8,14		
-3	47	46
-1	57	54
1	48	54
3	43	45
H,K= 8,15		
-2	17	15
-1	18	16
o	17	18
1	17	15
2	17	16
H,K= 8,16		
-4	37	34
-2	54	51
-1	15	16
o	57	58
2	5o	52
4	34	36
H,K= 8,17		
-3	44	4o
-2	43	43
-1	58	52
o	48	5o
1	47	52
2	38	43
3	39	4o

L	FO	FC
H,K= 8,18		
-1	23	19
H,K= 8,2o		
-2	32	31
o	38	36
2	33	31
H,K= 9, 9		
-5	28	27
-4	57	57
-3	45	45
-2	88	83
-1	51	56
o	94	94
1	54	56
2	88	83
3	41	45
4	53	57
5	26	27
H,K= 9,1o		
-5	32	35
-4	38	36
-3	61	58
-2	55	53
-1	79	78
o	63	62
1	81	78
2	55	53
3	57	58
4	34	36
5	31	35
H,K= 9,11		
-5	18	17
-4	42	42
-3	3o	28
-2	62	6o
-1	34	35
o	67	68
1	35	37
2	6o	58
3	28	32
4	38	39
5	18	2o
H,K= 9,12		
-3	15	16
-1	26	25
1	26	25
H,K= 9,13		
-4	23	24

L	FO	FC
-2	23	26
o	22	25
2	22	25
4	19	22
H,K= 9,14		
-3	22	23
-1	28	29
1	26	29
3	17	22
H,K= 9,17		
-3	29	24
-2	25	25
-1	33	28
o	29	28
1	26	29
2	21	23
3	24	26
H,K= 9,18		
-3	32	29
-2	41	45
-1	42	38
o	43	5o
1	35	38
2	37	45
3	28	3o
H,K= 9,19		
-2	38	41
-1	52	54
o	48	46
1	53	54
2	39	41
H,K= 9,2o		
o	23	27
H,K=1o,1o		
-4	18	16
-2	25	21
o	24	21
1	16	13
2	24	23
H,K=1o,11		
-4	21	23
-2	33	33
o	37	38
2	34	34
4	19	23
H,K=1o,12		
-4	43	42

L	FO	FC
-3	26	28
-2	63	62
-1	32	33
o	68	71
1	34	32
2	63	63
3	23	26
4	4o	43
H,K=1o,13		
-4	46	46
-2	63	63
o	66	7o
1	14	15
2	62	63
4	41	46
H,K=1o,14		
-4	45	45
-3	19	19
-2	65	65
-1	24	22
o	71	73
1	23	22
2	63	65
3	21	18
4	41	45
H,K=1o,15		
-4	39	39
-3	34	33
-2	52	53
-1	4o	4o
o	56	59
1	38	4o
2	49	53
3	32	32
4	35	4o
H,K=1o,16		
-2	2o	18
-1	16	2o
o	22	18
2	19	2o
H,K=1o,18		
-2	21	17
o	18	2o
H,K=1o,19		
-1	24	21
1	18	21
H,K=11,11		
-5	25	23

L	FO	FC
-4	22	25
-3	45	39
-2	33	37
-1	54	5o
o	41	42
1	55	51
2	34	37
3	43	4o
4	2o	25
5	2o	23
H,K=11,12		
-3	38	38
-1	45	48
1	46	48
3	35	38
H,K=11,13		
-4	21	22
-3	31	31
-2	32	34
-1	44	44
o	38	4o
1	44	44
2	33	33
3	31	32
4	17	21
H,K=11,15		
-3	42	42
-1	55	55
1	55	56
3	4o	44
H,K=11,16		
-3	47	49
-2	34	36
-1	6o	61
o	37	41
1	61	61
2	31	36
3	45	48
H,K=11,17		
-3	21	19
-2	17	2o
-1	26	24
o	22	21
1	23	24
H,K=12,12		
-3	63	59
-1	7o	7o
1	72	7o
3	6o	58

Tab. A3: Fortsetzung

L	FO	FC
H,K=12,13		
-3	25	27
-1	33	34
0	16	17
1	34	34
3	24	27
H,K=12,14		
-1	2o	21
1	2o	21
H,K=12,15		
-2	2o	19
0	21	21
2	18	18
H,K=12,16		
-3	29	26
-1	33	33
1	33	33
3	24	26
H,K=12,17		
-2	31	29
0	32	32
2	27	29
H,K=12,18		
-1	18	19
0	49	51
1	18	19
H,K=13,13		
-3	35	37
-1	48	5o
1	51	49
3	36	36
H,K=13,14		
-2	23	25
0	27	28
2	21	24
H,K=13,16		
-3	45	49
-1	39	39
1	4o	39
H,K=13,17		
-2	29	34
-1	43	42
0	35	39
1	43	42
2	29	33
H,K=13,18		
0	29	32
H,K=14,14		
-3	45	49
-2	94	93
-1	63	66
0	1o3	1o9
1	65	66
2	9o	94
3	41	47
H,K=14,15		
-2	22	22
0	23	26
2	21	22
H,K=14,16		
-2	17	15

Tab. A4: $Sr_{.68}Ba_{.30}Nb_2O_6$ - Parael. Phase; F_O - F_C Tabelle.

- 1-

L	FO	FC
H,K= o, o		
3	85	8o
4	228	24o
6	94	112
H,K= o, 2		
1	59	46
3	22	17
H,K= o, 4		
o	94	1o6
1	84	77
2	82	75
3	47	43
4	4o	37
H,K= o, 6		
o	87	91
1	158	165
2	64	61
3	126	122
4	23	27
5	77	73
H,K= o, 8		
o	83	81
1	26	26
2	77	71
3	29	27
4	5o	51
5	22	21
H,K= o,1o		
o	11o	11o
1	58	58
2	98	92
3	38	41
4	58	56
H,K= o,12		
o	82	84
1	31	34
2	67	67
3	31	32
4	33	37
H,K= o,14		
o	145	153
1	152	155
2	125	126
3	1o3	1o8
4	71	77
H,K= o,16		

L	FO	FC
o	22	19
1	2o	13
3	19	13
H,K= o,18		
o	41	41
2	33	33
H,K= 1, 1		
1	26	29
2	15	16
3	15	9
4	19	14
H,K= 1, 2		
1	147	153
3	1oo	93
5	48	49
H,K= 1, 3		
o	62	62
1	178	2o2
2	43	35
3	124	119
5	53	58
H,K= 1, 4		
2	183	188
3	18	16
4	116	112
H,K= 1, 5		
1	19	21
4	23	19
H,K= 1, 6		
o	37	36
2	3o	26
H,K= 1, 7		
o	149	161
1	167	178
2	128	118
3	11o	111
4	62	63
5	47	56
H,K= 1, 8		
o	7o	69
1	27	25
2	58	54
3	19	19
4	32	32
H,K= 1, 9		

L	FO	FC
o	64	68
1	52	49
2	62	59
3	3o	29
4	46	42
H,K= 1,1o		
o	39	37
1	123	125
2	38	34
3	92	94
4	27	25
5	49	55
H,K= 1,11		
o	64	61
1	69	69
2	51	47
3	45	44
4	21	24
H,K= 1,12		
o	53	5o
1	22	2o
2	45	42
3	16	14
4	27	27
H,K= 1,13		
1	43	4o
3	26	24
H,K= 1,14		
1	3o	33
3	22	25
H,K= 1,15		
o	4o	41
2	36	36
H,K= 1,16		
o	41	43
2	36	38
H,K= 1,17		
o	46	48
1	57	56
2	4o	41
H,K= 1,18		
o	33	37
1	48	48
H,K= 2, 2		
1	135	143

L	FO	FC
3	95	92
5	55	54
H,K= 2, 3		
o	12o	143
1	114	116
2	111	1o2
3	79	75
4	61	57
5	39	42
H,K= 2, 4		
1	14	6
2	141	137
4	85	81
H,K= 2, 5		
o	85	89
1	37	34
2	67	6o
3	34	32
4	3o	29
5	2o	2o
H,K= 2, 6		
o	138	157
1	144	143
2	119	112
3	86	84
4	57	57
5	3o	39
H,K= 2, 7		
o	48	44
1	76	68
2	42	36
3	51	47
4	22	22
5	25	26
H,K= 2, 8		
o	14o	154
1	34	33
2	127	121
3	17	17
4	7o	69
H,K= 2, 9		
1	42	36
3	22	21
H,K= 2,1o		
o	94	96
1	18	15
2	86	83

L	FO	FC
4	53	52
H,K= 2,11		
o	96	96
1	51	46
2	85	84
3	37	37
4	53	57
H,K= 2,12		
o	48	48
1	46	44
2	44	45
3	39	38
4	32	34
H,K= 2,13		
o	79	79
1	18	19
2	69	66
4	42	43
H,K= 2,14		
o	45	43
1	21	19
2	37	35
3	21	17
4	2o	19
H,K= 2,15		
o	35	32
2	3o	29
H,K= 2,16		
1	31	31
3	24	26
H,K= 2,17		
o	38	36
1	43	44
2	33	32
H,K= 2,18		
o	49	48
1	35	38
H,K= 3, 3		
o	127	139
1	28	11
2	119	1o8
4	63	61
H,K= 3, 4		
1	14	7

Tab. A4: Fortsetzung

L	FO	FC
H,K= 3, 5		
o	133	149
1	67	64
2	119	112
3	47	44
4	69	66
5	22	21
H,K= 3, 6		
o	156	175
1	124	126
2	139	129
3	79	77
4	76	72
5	35	41
H,K= 3, 7		
o	62	65
1	45	45
2	55	53
3	3o	29
4	37	35
H,K= 3, 8		
o	143	154
1	112	1o8
2	129	123
3	75	73
4	75	74
5	36	4o
H,K= 3, 9		
1	57	52
3	31	32
H,K= 3,11		
1	111	11o
3	78	78
H,K= 3,12		
o	42	4o
1	55	52
2	36	34
3	42	39
4	24	22
H,K= 3,13		
o	56	52
1	9o	9o
2	43	41
3	62	62
4	19	23
H,K= 3,15		
o	42	46

L	FO	FC
1	42	37
2	35	39
3	3o	27
H,K= 3,16		
o	61	63
1	55	55
2	53	56
3	4o	43
H,K= 3,17		
1	5o	48
H,K= 4, 4		
o	52	54
1	47	44
2	47	43
3	31	29
4	23	23
5	23	2o
H,K= 4, 5		
o	47	49
1	155	154
2	37	34
3	1o3	1oo
4	21	18
5	51	54
H,K= 4, 6		
o	15	17
3	19	8
5	18	1o
H,K= 4, 7		
o	71	75
1	62	58
2	61	59
3	42	42
4	32	35
5	23	24
H,K= 4, 8		
o	73	74
1	49	45
2	63	57
3	4o	37
4	31	3o
5	29	25
H,K= 4, 9		
o	122	12o
1	82	8o
2	1o6	99
3	57	57

L	FO	FC
4	62	63
5	27	33
H,K= 4,1o		
o	27	3o
2	25	25
H,K= 4,11		
1	37	37
3	25	25
H,K= 4,12		
o	86	87
1	59	57
2	77	73
3	39	4o
4	45	45
H,K= 4,13		
o	29	28
1	8o	83
2	26	26
3	6o	65
4	19	2o
H,K= 4,14		
o	7o	67
2	59	57
H,K= 4,15		
o	56	58
1	72	71
2	48	51
3	54	55
H,K= 4,16		
o	34	35
1	21	21
2	3o	32
H,K= 4,18		
o	2o	13
H,K= 5, 5		
o	173	198
1	162	167
2	158	15o
3	1o7	1o7
4	83	83
5	48	54
H,K= 5, 6		
o	36	31
1	69	67
2	3o	26

L	FO	FC
3	48	48
4	17	17
5	24	28
H,K= 5, 7		
o	68	63
1	69	68
2	54	45
3	39	41
4	19	22
H,K= 5, 8		
o	65	65
2	57	54
4	35	34
H,K= 5, 9		
o	55	5o
1	163	168
2	48	41
3	118	119
4	24	24
5	59	65
H,K= 5,1o		
o	92	92
2	84	79
4	51	52
H,K= 5,11		
o	33	32
1	21	17
2	32	29
4	22	21
H,K= 5,12		
1	31	29
3	19	19
H,K= 5,13		
o	2o	2o
2	24	22
4	23	21
H,K= 5,14		
o	17	19
H,K= 5,15		
o	25	26
1	35	36
2	22	24
3	22	24
H,K= 5,18		
o	51	51

L	FO	FC
1	29	31
H,K= 6, 6		
o	159	177
1	25	23
2	142	138
3	26	25
4	78	78
5	22	19
H,K= 6, 7		
1	23	17
3	17	14
H,K= 6, 8		
o	59	59
1	8o	77
2	51	46
3	49	51
4	26	25
5	19	25
H,K= 6, 9		
o	39	37
1	59	54
2	34	32
3	42	4o
4	22	21
H,K= 6,1o		
1	34	32
3	3o	28
H,K= 6,11		
o	1o2	1o5
1	69	64
2	9o	88
3	47	46
4	51	56
H,K= 6,12		
o	138	144
1	41	38
2	118	118
3	2o	21
4	67	71
H,K= 6,14		
o	3o	32
1	18	18
2	31	31
3	2o	18
H,K= 6,15		
o	2o	22

Tab. A4: Fortsetzung

- 3-

L	FO	FC
2	18	2o
H,K= 6,16		
o	72	68
1	35	36
2	6o	58
H,K= 6,17		
o	42	42
1	55	57
H,K= 6,18		
o	31	32
H,K= 7, 7		
o	111	116
1	3o	29
2	116	111
3	39	39
4	89	85
5	33	33
H,K= 7, 8		
o	58	57
1	27	24
2	51	47
3	21	18
4	31	29
H,K= 7, 9		
o	29	27
1	85	84
2	23	2o
3	58	57
H,K= 7,1o		
o	35	37
1	39	39
2	31	32
3	27	28
4	2o	21

L	FO	FC
H,K= 7,11		
o	29	28
1	3o	3o
2	23	21
3	22	19
H,K= 7,13		
o	5o	5o
1	1o8	1o8
2	39	4o
3	75	77
H,K= 7,14		
o	22	23
H,K= 7,15		
o	6o	63
1	85	86
2	48	54
H,K= 7,16		
o	22	23
2	2o	2o
H,K= 7,17		
o	28	25
H,K= 8, 8		
o	1o4	1o7
1	25	22
2	94	91
4	55	57
H,K= 8, 9		
1	61	58
3	43	42
H,K= 8,1o		
o	28	28
1	47	46
2	22	22
3	38	36

L	FO	FC
H,K= 8,11		
o	83	82
1	87	85
2	72	7o
3	6o	62
4	44	45
H,K= 8,12		
o	6o	57
1	67	69
2	51	46
3	42	47
H,K= 8,13		
1	4o	37
3	31	3o
H,K= 8,14		
1	52	5o
3	42	42
H,K= 8,15		
1	26	13
H,K= 8,16		
o	56	56
2	49	48
H,K= 8,17		
o	46	49
1	54	53
H,K= 9, 9		
o	92	91
1	57	59
2	8o	77
3	43	42
4	46	48
H,K= 9,1o		
o	64	64

L	FO	FC
1	78	77
2	56	55
3	55	57
4	35	35
H,K= 9,11		
o	65	64
1	31	32
2	57	55
3	24	23
4	38	38
H,K= 9,12		
1	25	26
H,K= 9,13		
o	2o	25
2	23	25
H,K= 9,14		
1	26	28
H,K=1o,1o		
o	21	16
2	2o	13
H,K=1o,11		
o	35	36
2	3o	32
H,K=1o,12		
o	66	7o
1	29	33
2	6o	59
3	28	23
H,K=1o,13		
o	64	65
1	18	18
2	57	58
H,K=1o,14		

L	FO	FC
o	68	7o
1	24	24
2	6o	6o
H,K=1o,15		
o	53	59
1	4o	41
H,K=11,11		
o	4o	4o
1	56	52
2	32	33
3	42	38
H,K=11,12		
o	19	15
1	44	47
3	36	37
H,K=11,13		
o	37	39
1	42	44
2	31	32
H,K=11,15		
1	52	54
H,K=12,12		
1	66	65
H,K=12,13		
1	32	33
H,K=12,14		
1	21	22
H,K=13,13		
1	46	48

Tab. A5: Dielektrische Größen in Abhängigkeit von Temperatur bei 100 Hz von $Sr_{.68}Ba_{.30}Nb_2O_6$ (S68). Meßgenauigkeit von ε', ε'': $\pm$ 5 %. Die Temperaturwerte sind auf ganze Zahlen ab- oder aufgerundet worden.

Mess.-Nr.	T °C	ε'	ε''	tan δ	σ_ω $10^{-9}(\Omega cm)^{-1}$
1	25	2 319	122	0.053	6.8
2	32	2 462	152	0.062	8.5
3	40	2 710	190	0.070	10.6
4	50	3 111	304	0.098	17
5	60	3 578	608	0.17	34
6	70	4 265	1 322	0.31	74
7	81	5 534	2 432	0.44	136
8	89	6 794	2 827	0.42	158
9	92	7 128	2 888	0.41	162
10	95	7 309	2 873	0.39	160
11	99	7 452	2 888	0.39	162
12	104	7 414	3 116	0.42	174
13	110	7 147	3 800	0.53	212
14	120	6 574	5 624	0.86	313
15	129	6 078	7 980	1.31	444
16	140	5 668	12 312	2.17	685

Tab. A6: Dielektrische Größen in Abhängigkeit von Temperatur bei 100 Hz von $Sr_{.51}Ba_{.47}Nb_2O_6$ (S51).

Mess.-Nr.	T °C	ε'	ε''	tan δ	$\sigma_\sim$ $10^{-9}(\Omega cm)^{-1}$
1	21	540	13	0.024	0.72
2	30	548	13	0.024	0.72
3	40	548	13	0.024	0.72
4	50	658	16	0.024	0.89
5	59	709	27	0.038	1.49
6	70	827	33	0.040	1.83
7	80	996	40	0.040	2.23
8	90	1 688	81	0.048	4.49
9	99	3 308	242	0.073	13.4
10	110	5 299	1 262	0.24	70
11	115	6 497	2 337	0.36	130
12	120	8 607	4 808	0.56	267
13	125	9 586	7 682	0.80	427
14	130	10 007	8 004	0.80	445
15	136	9 940	7 467	0.75	415
16	140	9 856	6 796	0.69	378
17	145	9 282	5 936	0.64	330
18	150	8 759	5 694	0.65	316

Tab. A7: Dielektrische Größen in Abhängigkeit von Temperatur bei 1 kHz von S68.

Mess.-Nr.	T °C	ε'	ε''	tan δ	σ_ω $10^{-9}(\Omega cm)^{-1}$
1	22	2 042	114	0.056	63
2	31	2 271	144	0.063	80
3	40	2 634	220	0.084	122
4	51	3 158	365	0.12	203
5	59	3 559	517	0.15	288
6	69	3 960	866	0.22	482
7	79	4 303	1 581	0.37	880
8	84	4 752	2 128	0.45	1 184
9	88	5 000	2 280	0.46	1 268
10	90	5 172	2 364	0.46	1 315
11	92	5 420	2 432	0.45	1 353
12	95	5 649	2 462	0.44	1 370
13	97	5 878	2 447	0.42	1 361
14	100	6 126	2 341	0.38	1 302
15	103	6 298	2 204	0.35	1 226
16	106	6 403	2 006	0.31	1 116
17	109	6 307	1 839	0.29	1 023
18	112	6 260	1 748	0.28	972
19	115	6 174	1 611	0.26	896
20	119	6 021	1 520	0.25	846
21	124	5 773	1 444	0.25	803
22	130	5 458	1 474	0.27	820
23	137	5 115	1 611	0.31	896
24	147	4 733	2 006	0.42	1 116

Tab. A8: Dielektrische Größen in Abhängigkeit von Temperatur bei 1 kHz von S51.

Mess.-Nr.	T °C	ε'	ε''	tan δ	$\sigma_\sim$ $10^{-9}(\Omega cm)^{-1}$
1	22	574	13	0.023	7.2
2	30	574	13	0.023	7.2
3	40	641	14	0.022	8
4	51	675	27	0.040	15
5	60	776	35	0.045	19
6	70	844	51	0.060	28
7	80	1 013	78	0.077	43
8	90	1 418	156	0.11	87
9	100	2 346	422	0.18	234
10	109	4 995	1 698	0.34	945
11	115	6 312	3 278	0.52	1 824
12	120	7 679	5 077	0.66	2 824
13	125	8 387	6 366	0.76	3 541
14	130	8 725	6 903	0.79	3 840
15	135	8 843	6 634	0.75	3 691
16	140	8 506	5 775	0.68	3 213
17	149	7 611	4 727	0.62	2 630

Tab. A9: Gleichstromleitfähigkeit in Abhängigkeit von Temperatur bei S68 resp. S51.

Meßgenauigkeit von σ_{-} : $\pm$ 4 %.

Die Zahlenwerte von σ_{-} beider Proben sind jeweils auf gleiche Temperatur gemittelt worden.

Mess.-Nr.	1/T $10^{-3}{}^{o}K^{-1}$	T ^{o}C	σ_{-} $[10^{-9}(\Omega cm)^{-1}]$ S68	S51
1	3.41	20	0.028	0.011
2	3.30	30	0.085	0.025
3	3.19	40	0.30	0.07
4	3.10	50	0.70	0.17
5	3.00	60	1.65	0.36
6	2.92	70	2.58	0.70
7	2.83	80	4.17	2.39
8	2.75	90	6.13	3.78
9	2.68	100	9.12	5.69
10	2.61	110	12.5	11.5
11	2.54	120	14.2	22.0
12	2.48	130	15.2	26.0
13	2.42	140	21.1	27.0
14	2.37	149	-	33.9

Tab. A10: Spontane Polarisation in Abhängigkeit von Temperatur bei S68 resp. S51.
Meßgenauigkeit von P_s : $\pm$ 5 %.
Die Zahlenwerte von P_s beider Proben sind jeweils auf gleiche Temperatur gemittelt worden.

Mess.-Nr.	T °C	P_s [10^{-6}Ccm^{-2}] S 68	S 51
1	20	28.4	24.2
2	30	23.7	22.2
3	40	17.2	20.4
4	50	11.9	18.8
5	60	7.33	15.5
6	70	4.05	12.0
7	80	2.55	7.75
8	90	2.10	5.75
9	100	2.20	4.31
10	110	2.98	2.35
11	120	3.62	1.62
12	128	-	1.44
13	138	-	2.34

Der experimentelle Teil der vorliegenden Untersuchungen wurde im Institut für Mineralogie der Ruhr-Universität Bochum unter Leitung von Herrn Prof. Dr. O.W. Flörke durchgeführt.

Für sein reges Interesse an dieser Arbeit, für wertvolle Anregungen und klärende Diskussionen sowie für seine mir stets erwiesene Unterstützung gebührt Herrn Professor O.W. Flörke mein herzlicher Dank.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. V. Kupcik und Herrn Dr. G. Miehe, Göttingen, für ihre besonders wertvolle Hilfe bei der Strukturverfeinerung. Herrn Dr. J. Eckstein, Bonn, danke ich für fruchtbare Zusammenarbeit bei Kristallzüchtung.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. K. Sahl, Bochum, für wertvolle Ratschläge und Herrn Prof. Dr. E. Tillmanns, Mainz, für seine Hilfe im Anfangsstadium dieser Arbeit.

Herrn Dr. K. Abraham, Bochum, danke ich für die Analysen mit der Mikrosonde.

Für viele praktische Hilfen danke ich allen Mitarbeitern des Institutes für Mineralogie, insbesondere den Herren Feinmechanikern W. Schrimpf und H.-J. Adametz.

Lebenslauf

Am 9. Juni 1944 wurde ich als Sohn des Gymnasialprofessors Ludwig Valena und seiner Ehefrau Helene Valena geb. Mann in Iglau/Mähren geboren. In Iglau besuchte ich von 1950 ab die Volksschule und das dortige Gymnasium, wo ich 1962 das Abitur bestand.

Danach begann ich das Studium der Physik an der Mathematisch-Physikalischen Fakultät der Karls Universität in Prag. Eineinhalbjährige experimentelle Tätigkeit im Fach Festkörperphysik-Röntgenstrukturanalyse habe ich mit einer kristallographischen Diplomarbeit (Gitterschwingungen bei festen Lösungen auf Ni-Co-Basis) abgeschlossen. Im Oktober 1968 bestand ich die Diplomhauptprüfung in Physik bei den Herren Professoren J. Broz, K. Trlifaj, E. Klier und Dr. J. Sedivy.

Ab Oktober 1968 war ich bei dem Staatlichen Institut für Materialforschung, SVUOM (mein Arbeitsgebiet: Versetzungen in Cr-Ni Stählen) in Prag tätig.

Im April 1969 ging ich nach Westdeutschland:
Von Mai 1969 - Dezember 1970 war ich bei F.H. Hüttenverwaltung Laucherthal/Hohenzollern als Sachbearbeiter für Pulvermetallurgie und Werkstoffprüfung angestellt.
Von Januar 1971 - Dezember 1972 arbeitete ich bei der Preussag AG Hannover im Forschungslabor über Einkristallzüchtung und oxidische Keramik.

Während meiner Tätigkeit bei der Preussag AG begannen mich die speziellen Probleme der Strontium-Barium-Niobat - Einkristalle zu beschäftigen.

Das führte zu Kontakten mit Herrn Professor V. Kupcik, Göttingen, und Herrn Professor O.W. Flörke. Die vorliegende Doktorarbeit habe ich im Institut für Mineralogie der Ruhr-Universität Bochum unter Leitung von Herrn Prof. Dr. O.W. Flörke angefertigt.